

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 509 390**

21 Número de solicitud: 201330551

51 Int. Cl.:

B82B 1/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

H05K 9/00 (2006.01)

C08L 63/02 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

17.04.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.10.2014

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID (100.0%)
Avda. Gregorio Peces Barba, 1
28918 Leganés (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**CRESPO RIBADENEYRA, María;
GONZÁLEZ GONZÁLEZ, María;
POZUELO DE DIEGO, Javier y
BASELGA LLIDÓ, Juan**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **Materiales para apantallamiento electromagnético**

57 Resumen:

Materiales para apantallamiento electromagnético.
La presente invención se relaciona con materiales compuestos que comprende un polímero termoestable, y nanocompuestos de carbono seleccionados de nanofibras de carbono, nanotubos de carbono y mezclas de los mismos, en donde los nanocompuestos de carbono presentan en su superficie nanopartículas de compuestos inorgánicos cuya permitividad relativa es superior a 15, su procedimiento de obtención, uso de dichos materiales y dispositivos que los comprenden.

ES 2 509 390 A1

DESCRIPCIÓN

Materiales para apantallamiento electromagnético

5 **Campo de la invención**

La presente invención pertenece al campo de los nanocompuestos y su uso en el apantallamiento electromagnético.

10 **Antecedentes de la invención**

Un dispositivo electrónico es compatible con el entorno cuando sus emisiones no afectan a otros dispositivos y cuando él mismo no se ve afectado por las emisiones externas. Por ello, es de gran importancia minimizar las interferencias y proteger los dispositivos electrónicos.

15 Las interferencias electromagnéticas se suelen minimizar mediante el diseño adecuado de circuitos o mediante el empleo de filtros. La protección de los dispositivos electrónicos se suele realizar sin embargo, empleando recubrimientos o carcasas generalmente metálicas o materiales compuestos poliméricos conductores. En los dos primeros casos, el mecanismo de apantallamiento está relacionado con la reflexión de la radiación mientras que en el
20 último con la absorción.

La elección del material apantallante depende de la aplicación final, por ejemplo, en tecnologías que precisan de apantallamiento en la zona de 1 GHz a 20 GHz se precisan materiales con bajas pérdidas por reflexión y altas pérdidas por absorción, en la industria
25 aeroespacial se precisa, además, que los materiales sean ligeros.

Hay tres mecanismos básicos para apantallar radiaciones electromagnéticas: absorción, reflexión y reflexión múltiple. En buenos conductores, la contribución más importante es la reflexión y las pérdidas están relacionadas con el cociente entre la conductividad y permeabilidad (σ/μ). En materiales menos conductores, como por ejemplo los materiales
30 compuestos, la absorción, que depende del producto entre conductividad y permeabilidad ($\sigma\cdot\mu$), es el principal mecanismo de apantallamiento. El tercer mecanismo está relacionado con el espesor de piel, despreciable a frecuencias elevadas del orden de los GHz. En consecuencia, en la protección de dispositivos electrónicos frente a la radiación externa, el
35 mecanismo más importante es la reflexión, por lo que se requiere que el material presente una elevada conductividad y una baja permeabilidad. Por el contrario, cuando la aplicación

requiere disipar la radiación (por ejemplo, en forma de calor) se requiere una baja reflexión y una elevada absorción

5 Las nanofibras de carbono (CNF) y los nanotubos de carbono (CNT) se llevan incorporando en matrices poliméricas desde los años ochenta aproximadamente. Su elevada conductividad eléctrica y su gran relación de aspecto permiten la fabricación de materiales con buena conductividad y buenas propiedades de apantallamiento con pequeñas cantidades de carga.

10 Las CNF se han incorporado a una gran variedad de polímeros, desde espumas de polipropileno [Antunes M. et al, *Carbon* 2011, 49, 708-717] a polímeros cristal líquido [Yang S. et al., *Compos: Part A* 2005, 36, 691-697]. También se han combinado con partículas magnéticas por electrohilatura alcanzando valores de apantallamiento del orden de 30-40 dB a frecuencias entre 1 y 4 GHz, concretamente se describe la combinación de CNT y
15 CoFe_2O_4 , en ausencia de polímero [Che R.C. et al., *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, 033105], la combinación una resina fenólica con óxido de grafeno, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y fibras de carbono [Sing A.P. et al., *Carbon* 2012, 50, 3868-3875] y la combinación de CNF y una pequeña cantidad de CNT en una matriz de poliestireno [Yang Y. et al., *Nanotechnology* 2007, 18, 354701].

20 Los CNT también se han combinado con polímeros tales como poliuretano, con pérdidas próximas a 20 dB [Liu Z. et al., *Carbon* 2007, 45, 821-827]; poliestireno, con pérdidas menores de 12 dB en la banda X del espectro electromagnético [Mahmoodi M. et al., *Carbon* 2012, 50, 1455-1464; y Yang Y. et al., *Nano. Lett.* 2005, 5, 2131-2134]; policarbonato, con pérdidas próximas a 20 dB para un 5% de carga [Arjmand M. et al., *Carbon* 2011, 49, 3430-
25 3440]; y acetato de polivinilo/ácido poliacrílico (PVA/PAAc), con absorciones muy elevadas con contenidos de CNT de hasta el 72% [Yun J. et al., *Euro. Polym. J.* 2010, 46, 900-909].

Cuando un material compuesto de base polimérica se carga con nanopartículas conductoras como CNT, CNF o láminas de grafeno, las cargas tienden a asociarse formando agregados
30 de partículas o clústeres dispersos por todo el material. Cuando la cantidad de carga supera un cierto valor umbral, llamado límite de percolación, además de clústeres dispersos se forma un camino conductor que conecta puntos macroscópicamente distantes del material. El valor del límite de percolación depende de la razón de aspecto de la nanocarga, entre otros factores. Por ejemplo, para nanocargas esféricas rígidas cuya razón de aspecto es la
35 unidad, el límite de percolación teórico para una dispersión uniforme, homogénea y sin direcciones preferentes se encuentra en el 16 % en volumen. Sin embargo, para nanocargas

con razones de aspecto muy grandes, superiores a 100, el límite de percolación se sitúa, típicamente, en un valor comprendido entre 0,01 y 5% en volumen. A partir del límite de percolación la conductividad y otras propiedades de transporte sufren un incremento muy brusco, en torno a 10 órdenes de magnitud para la conductividad eléctrica.

5

La presente invención proporciona un material compuesto de base polimérica con excelentes propiedades de apantallamiento electromagnético, a la vez que mantiene las propiedades mecánicas de la base polimérica.

10 Sumario de la invención

Sorprendentemente, los inventores han descubierto que materiales compuestos que comprenden un polímero termoestable, y nanocompuestos de carbono que presentan en su superficie nanopartículas de compuestos inorgánicos con elevada permitividad relativa, superior a 15, tiene un efecto sinérgico en el apantallamiento de frecuencias comprendidas en el rango de 7 a 20 GHz, tanto frente al apantallamiento de los materiales compuestos que comprenden dicho polímero y nanocompuestos de carbono sin nanopartículas, como frente al apantallamiento de materiales compuestos que comprenden un dicho polímero y las nanopartículas anteriores en ausencia del nanocompuesto de carbono.

20

En el estado de la técnica Che R.C. et al., *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, 033105] se describe la combinación de CNT con una ferrita de hierro y cobalto, CoFe_2O_4 , como catalizador de nanotubos de carbono. Dichas partículas quedan en el interior de los nanotubos y los autores encuentran un cierto efecto sinérgico por la citada combinación. Sin embargo, la presente invención muestra las siguientes ventajas: no es necesario que las nanopartículas tengan las propiedades catalíticas necesarias para crecer nanotubos, se pueden emplear nanofibras o nanotubos comerciales de cualquier fabricante, se pueden emplear nanopartículas comerciales de cualquier fabricante, se puede controlar y/o modificar la cantidad de nanopartículas de material dieléctrico en la superficie de nanotubos o nanofibras con mucha facilidad y obtener así una amplia gama de materiales con propiedades diferentes.

Por ello, en un primer aspecto, la invención se relaciona con un material compuesto que comprende un polímero termoestable, y nanocompuestos de carbono seleccionados de nanofibras de carbono, nanotubos de carbono y mezclas de los mismos, en donde los

35

nanocompuestos de carbono presentan en su superficie nanopartículas de compuestos inorgánicos cuya permitividad relativa es superior a 15.

5 En un segundo aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento de obtención del material compuesto según se ha definido en el primer aspecto que comprende:

- a) proveer los nanocompuestos de carbono que presentan en su superficie nanopartículas de compuestos inorgánicos cuya permitividad relativa es superior a 15;
- b) proveer prepolímeros que constituyen el polímero termoestable según se ha definido en el primer aspecto;
- 10 c) proveer un agente de curado;
- d) mezclar los nanocompuestos de carbono de la etapa a), los prepolímeros de la etapa b) y el agente de curado de la etapa c); y
- e) curar la mezcla de la etapa d).

15 En un tercer aspecto, la invención se dirige a un material compuesto obtenible según el procedimiento definido en el segundo aspecto de la invención.

En un cuarto aspecto, la invención se relaciona con un dispositivo que comprende un material compuesto según se ha definido en cualquiera de los aspectos primero y tercero.

20 En un quinto aspecto, la invención se relaciona con el uso de un material compuesto según se ha definido en cualquiera de los aspectos primero y tercero en la absorción de radiación electromagnética de frecuencias comprendidas en el rango de 7 a 20 GHz.

25 **Descripción de los dibujos**

La Figura 1 muestra imágenes de microscopio de transmisión electrónica (TEM) de CNF, en donde la barra representa 200 nm, (izquierda), y CNF que presentan nanopartículas de Fe_3O_4 en su superficie (CNF:Mag), en donde la barra representa 40 nm (derecha).

30 La Figura 2 muestra los difractogramas de rayos X de nanopartículas de Fe_3O_4 (a), CNF (b) y CNF:Mag.

La Figura 3 muestra la conductividad DC (σ) de los materiales compuestos de resina epoxi y CNF (\circ) y de resina epoxi CNF:Mag (Δ), en función de la fracción volumétrica (Φ) de CNF y de CNF:Mag en el material compuesto, respectivamente. Las líneas sólidas representan el

mejor ajuste a la ecuación $\sigma \propto (\phi - \phi_c)^t$, con $\phi_c \sim 0,006$, donde ϕ_c es la fracción en volumen crítica de nanoaditivo.

La Figura 4 muestra la conductividad DC (σ) de los materiales compuestos de resina epoxi y
5 CNF (\circ) y de resina epoxi CNF:Mag (Δ), en función de la fracción volumétrica ($\Phi^{-1/3}$) de CNF y de CNF:Mag en el material compuesto, respectivamente.

La Figura 5 muestra el componente real de la permitividad (ϵ') (izquierda) y de la tangente
10 de pérdidas dieléctricas ($\tan \epsilon$) (derecha) en función de la frecuencia (f) de materiales compuestos de resina epoxi y 0% (\square), 1% (\circ), 2,5% (Δ), 5% (∇) y 10% (\diamond) de Fe_3O_4 (Mag) respectivamente.

La Figura 6 muestra la representación doble logarítmica de la permitividad real (ϵ')
15 (izquierda) y la conductividad (σ) (derecha) frente a la frecuencia (f) de: a) materiales compuestos de resina epoxi y 1% (\diamond), 2,5% (\circ), 5% (Δ) y 10% (\diamond) de CNF respectivamente, y b) materiales compuestos de resina epoxi y 2% (\diamond), 5% (\circ), 10% (Δ) y 20% (\diamond) de CNF:Mag respectivamente. Las líneas corresponden a los mejores ajustes lineales de la porción lineal inicial.

20 La Figura 7 muestra el apantallamiento electromagnético (SE) en función de la frecuencia (f) de materiales compuestos de resina epoxi y 10% de CNF (CNF10), y materiales compuestos de resina epoxi y 20% de CNF:Mag (CNF:Mag20), en donde la línea sólida representa el apantallamiento total (SE_T), la línea de trazos representa el apantallamiento por absorción (SE_A) y la línea punteada representa el apantallamiento por reflexión (SE_R). El
25 espesor de los especímenes es de 13 mm.

La Figura 8 muestra la eficiencia de apantallamiento global para los materiales compuestos
Epoxi/Mag. Apantallamiento por reflexión, SE_R (línea de puntos), apantallamiento por
absorción, SE_A (línea de trazos), apantallamiento total, SE_T (línea continua). El espesor de
30 los especímenes fue de 13 mm.

La Figura 9 muestra el coeficiente de apantallamiento electromagnético por absorción (SE_A)
en función de la frecuencia (f) de los materiales compuestos de resina epoxi y 1%, 2,5%, 5%
y 10% de CNF respectivamente (líneas de trazos) y materiales compuestos de resina epoxi
35 y 2%, 5%, 10% y 20% de CNF:Mag respectivamente (líneas continuas).

La Figura 10 muestra la fracción de apantallamiento electromagnético por reflexión (SE_R/SE_T) de los materiales compuestos de resina epoxi y CNF (blanco) y materiales compuestos de resina epoxi y CNF:Mag (gris) en las bandas L, S, C, X y K_u del radar.

5 Descripción detallada de la invención

Material compuesto

10 En un primer aspecto, la invención se relaciona con un material compuesto que comprende un polímero termoestable, y nanocompuestos de carbono seleccionados de nanofibras de carbono, nanotubos de carbono y mezclas de los mismos, en donde los nanocompuestos de carbono presentan en su superficie nanopartículas de compuestos inorgánicos cuya permitividad relativa es superior a 15.

15 En el contexto de la presente invención, el término “material compuesto” debe entenderse como un material sólido que presenta al menos dos fases. En la presente invención, una de las fases está formada por un polímero termoestable, y otra de las fases está formada por nanocompuestos de carbono que presentan en su superficie nanopartículas de compuestos inorgánicos cuya permitividad relativa es superior a 15.

20 El término “polímero” se refiere a un compuesto químico de elevado peso molecular que consiste en una o varias unidades estructurales repetitivas (también denominadas monómeros) unidas covalentemente. Preferiblemente, los polímeros están formados por 1, 2, 3 o 4 monómeros diferentes. Preferiblemente, el peso molecular promedio de dichos polímeros es mayor a 3000 g/mol.

El término “prepolímero” debe entenderse como un polímero cuyo peso molecular promedio es inferior al peso molecular promedio del polímero y que no ha sido curado (reticulado). Preferiblemente, los prepolímeros están formados por 1, 2, 3 o 4 monómeros diferentes.
 30 Más preferiblemente están formados por 1 o 2 monómeros diferentes. Preferiblemente el peso molecular promedio de dichos prepolímeros es inferior a 3000 g/mol. Más preferiblemente, el peso molecular promedio de los prepolímeros está comprendido en el rango de 100 g/mol a 3000 g/mol.

35 El término “curar” o “curado” debe entenderse como el proceso de reticulación de un prepolímero para dar lugar a un polímero, tal como se han definido anteriormente. En el

curado, se forma una red tridimensional debido a la unión de las diferentes cadenas de prepolímero. El curado se realiza en presencia de un agente de curado. Preferiblemente, el agente de curado se selecciona de calor (generalmente por encima de 100 °C), agente de curado químico (compuestos que presentan al menos dos grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos funcionales de prepolímero y formar reticulaciones o enlaces entre cadenas de prepolímero o entre diferentes fragmentos de una misma cadena de prepolímero), radiación ultravioleta (preferiblemente cuya longitud de onda está comprendida entre 200 nm y 400 nm) y haz de electrones. Preferiblemente, el agente de curado es un agente de curado químico.

10

El término "polímero termoestable" debe entenderse como un polímero que ha sido curado de manera irreversible. Los polímeros termoestables pueden ser sólidos maleables o líquidos antes del curado, sin embargo, tras la curación se endurecen dando lugar a sólidos no maleables y que no pueden volver al estado líquido mediante la aplicación de calor. Preferiblemente, el polímero termoestable se selecciona de resinas epoxi, resinas de poliéster, poliuretanos y poliimidas. Más preferiblemente, el polímero termoestable es una resina epoxi.

15

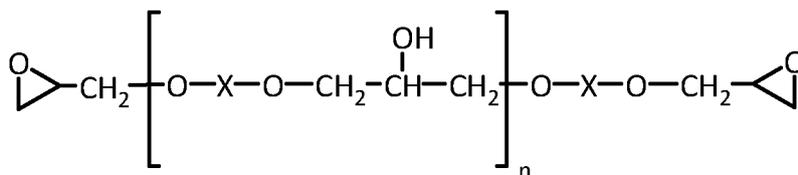
Debe entenderse como "resina epoxi" un polímero obtenible mediante el curado de un prepolímero de resina epoxi que contiene más de un grupo epóxido (oxirano) con un agente de curado.

20

Los prepolímeros de resina epoxi son ampliamente conocidos por el experto en la materia y se describen por ejemplo en Louis V. McAdams, John A. Gannon, "Epoxy resins" en "High Performance Polymers and Composites", Editor Jacqueline I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York, 1991, página 258.

25

Ejemplos de prepolímero de resinas epoxi son los compuestos de fórmula (I):



30

(I)

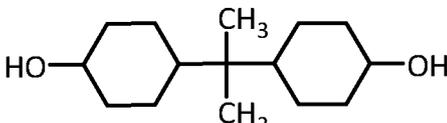
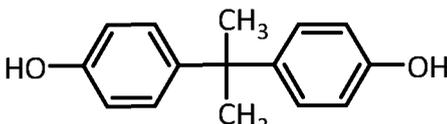
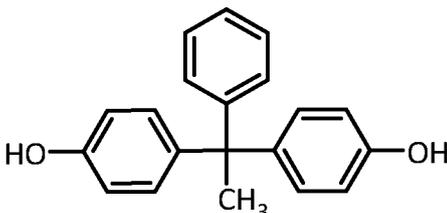
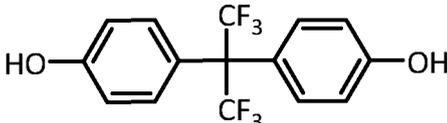
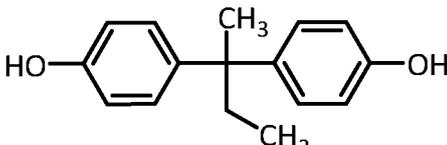
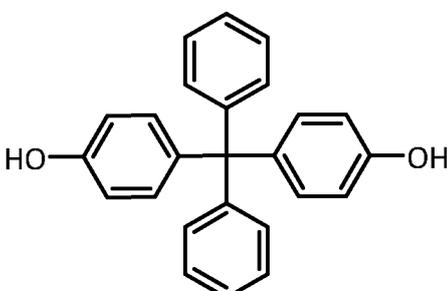
en donde

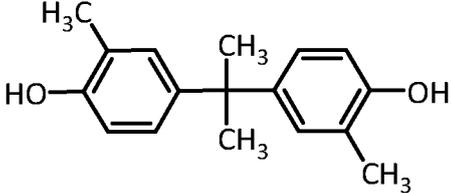
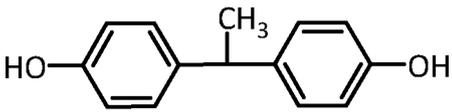
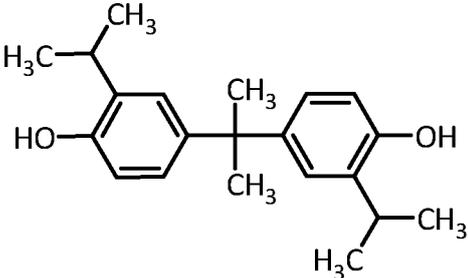
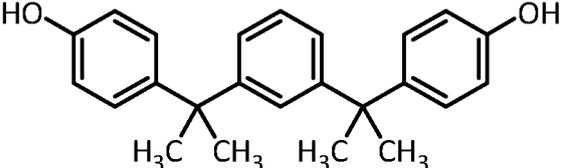
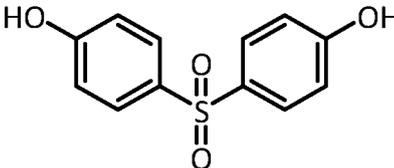
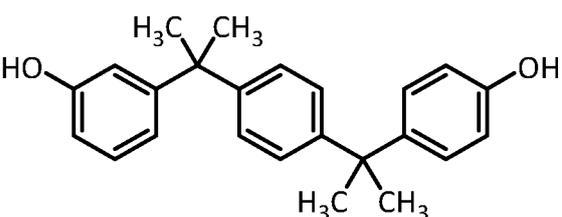
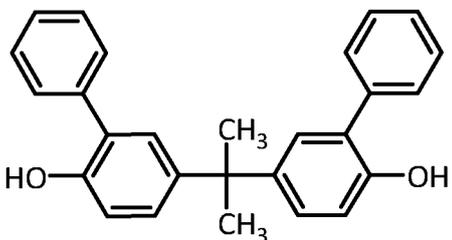
n se selecciona de un número comprendido en el rango de 0 a 0,25; y

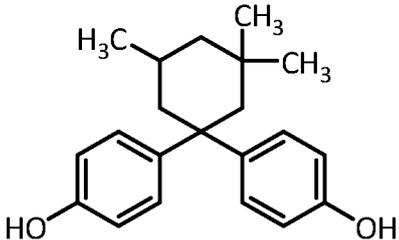
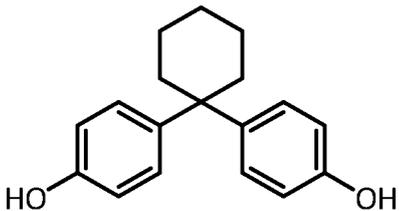
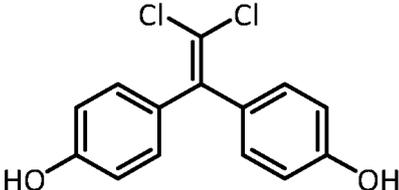
el fragmento –O-X-O- proviene de un monómero HO-X-OH que se selecciona del grupo que consiste en bisfenol A hidrogenado, bisfenol A, bisfenol AP, bisfenol AF, bisfenol B, bisfenol BP, bisfenol C, bisfenol E, bisfenol G, bisfenol M, bisfenol S, bisfenol P, bisfenol PH, bisfenol TMC, bisfenol Z, y bis(4-hidroxifenil)-2,3-dicloroetileno, cuyas estructuras se muestran en la

5 Tabla 1. Preferiblemente, el monómero HO-X-OH se selecciona de bisfenol A hidrogenado y bisfenol A. Más preferiblemente es bisfenol A hidrogenado.

Tabla 1. Monómeros HO-X-OH: nombres y estructura química.

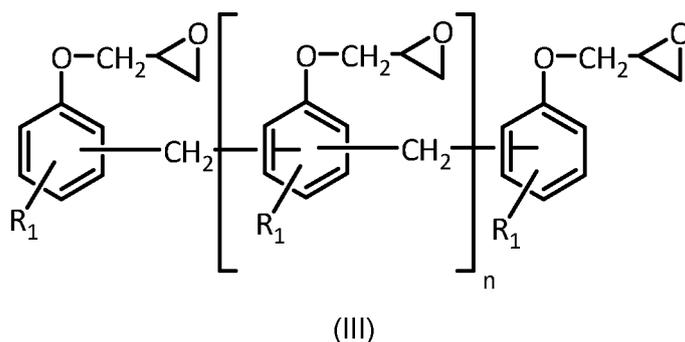
<i>Nombre</i>	<i>Nombre sistemático</i>	<i>Estructura HO-X-OH</i>
bisfenol A hidrogenado	2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano	
bisfenol A	2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano	
bisfenol AP	1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano	
bisfenol AF	2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano	
bisfenol B	2,2-bis(4hidroxifenil)butano	
bisfenol BP	Bis(4-hidroxifenil)difenilmetano	

<i>Nombre</i>	<i>Nombre sistemático</i>	<i>Estructura HO-X-OH</i>
bisfenol C	2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)-propano	
bisfenol E	1,1-bis(4-hidroxifenil)etano	
bisfenol G	2,2-bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil)-metano	
bisfenol M	1,3-bis(2-(4-hidroxifenil)-2-propil)-benceno	
bisfenol S	bis(4-hidroxifenil)sulfona	
bisfenol P	1,4-bis(2-(4-hidroxifenil)-2-propil)benceno	
bisfenol PH	5,5'-(1-metiletiliden)-bis[1,1'-(bisfenil)2-ol]propano	

<i>Nombre</i>	<i>Nombre sistemático</i>	<i>Estructura HO-X-OH</i>
bisfenol TMC	1,1(bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano	
bisfenol Z	1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano	
-	bis(4-hidroxifenil)-2,3-dicloroetileno	

Los prepolímeros de fórmula (I) pueden obtenerse mediante la reacción del monómero que presenta dos grupos hidroxilo (HO-X-OH) y epiclorhidrina.

- 5 Otros ejemplos de prepolímeros de resinas epoxi son las prepolímeros de novolac de fórmula (III),



en donde

- 10 n es un número comprendido en el rango de 1 a 6; y
 R₁ es H o un grupo alquilo C₁-C₃. Preferiblemente R₁ es H o metilo.

- 15 Los prepolímeros de fórmula (III) pueden obtenerse por reacción del fenol correspondiente (en donde R₁ es H o un grupo alquilo C₁-C₃) con formaldehído seguido de glicidilación con epiclorhidrina.

Preferiblemente, el prepolímero de resina epoxi es un compuesto de fórmula (I). Más preferiblemente, es un compuesto de fórmula (I) en donde el monómero HO-X-OH es bisfenol A hidrogenado o bisfenol A. Aún más preferiblemente, es un compuesto de fórmula (I) en donde el monómero de HO-X-OH es bisfenol A hidrogenado.

Agentes de curado adecuados para obtener las resinas epoxi a partir de los correspondientes prepolímeros epoxi son ampliamente conocidos por el experto en la materia y se describen, por ejemplo, en Thomas F. Mika, Ronald S. Bauer, "Curing agents and Modifiers" en "Epoxy resins. Chemistry and Technology" Editor: Clayton A. May, Marcel Dekker, New York 1988, Capítulo 4, página 465.

Ejemplos de agentes de curado son aquellas sustancias que poseen átomos de hidrógeno activos y que dan reacciones de poliadición con los grupos epoxi estabilizándolos en forma de grupo hidroxilo. Ejemplos de agentes de curado son alquilpoliaminas, arilalquilpoliaminas, arilpoliaminas, alquilpolioles, arilalquilpolioles, arilpolioles, alquilpolitioles, arilalquilpolitioles, arilpolitioles y anhídridos cíclicos.

El término "alquilpoliamina" se refiere a compuestos que presentan de 2, 3, 4 o 5 grupos amino, preferiblemente 2 o 3 grupos amino, más preferiblemente 2 grupos amino (diaminas), en donde los grupo amino pueden ser independientemente primarios (NH_2), secundarios (

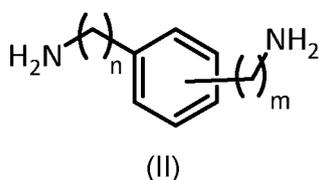


preferiblemente primarios o secundarios, más preferiblemente primarios. Lo más preferido son alquildiaminas en donde ambos grupos amino son primarios ($-\text{NH}_2$). Los grupos amino de las alquilpoliaminas están unidos a un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que consiste en átomos de carbono e hidrógeno y que no contiene insaturaciones (dobles y/o triples enlaces), que tiene entre 3 y 15 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 10 átomos de carbono. Los grupos amino de las alquilpoliaminas cíclicas pueden estar unidos al ciclo o formar parte del ciclo (alíclicas). Los grupos amino pueden estar unidos a un mismo radical alquilo o a radicales alquilo diferentes. Ejemplos de alquilpoliaminas son dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dietilaminopropilamina, N-aminoetilpiperazina y mentanodiamina.

El término "arilalquilpoliamina" se refiere a compuestos que presentan de 2, 3, 4 o 5 grupos amino, preferiblemente 2 o 3 grupos amino, más preferiblemente 2 grupos amino (diaminas), en donde los grupo amino pueden ser independientemente primarios, secundarios o

terciarios, preferiblemente primarios o secundarios, más preferiblemente primarios. Lo más preferido son arilalquildiaminas en donde ambos grupos amino son primarios (-NH₂). Los grupos amino de las arilalquildiaminas están unidos a un radical alquilo lineal que consiste en átomos de carbono e hidrógeno y que no contiene insaturaciones, que tiene entre 1 y 3 átomos de carbono, preferiblemente 1 átomo de carbono, estando cada uno de los radicales alquilo unidos a un mismo grupo arilo que es un radical hidrocarbonado aromático que tiene entre 6 y 10 átomos de carbono, preferiblemente 6 átomos de carbono, preferiblemente es fenilo.

10 Preferiblemente las arilalquildiaminas tienen la siguiente fórmula (II):

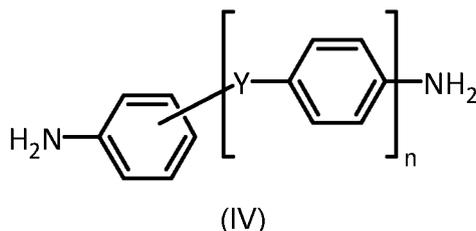


en donde n y m se seleccionan independientemente de 1, 2 y 3.

15 Preferiblemente las arilalquildiaminas tienen dos grupos amino primarios unidos cada uno a un radical metileno que está unido a su vez a un fenilo, es decir, una xililendiamina. Ejemplos de aminas alifáticas-aromáticas son m-xililendiamina y p-xililendiamina.

El término "arilpoliamina" se refiere a compuestos que presentan 2 o 3 grupos amino primarios, preferiblemente 2 grupos amino primarios (diaminas) unidos a un mismo grupo arilo o a grupos arilo diferentes, en donde cada grupo arilo es un radical hidrocarbonado aromático que tiene entre 6 y 10 átomos de carbono, preferiblemente 6 átomos de carbono. Si hay 2 o más grupos arilo, éstos pueden estar unidos entre sí a través de un grupo - (CH₂)_n-, en donde n es 1, 2 o 3, preferiblemente 1, a través de un grupo -SO₂-, o a través de un grupo -O-.

Ejemplos de arilpoliaminas son las arildiaminas de fórmula (IV)

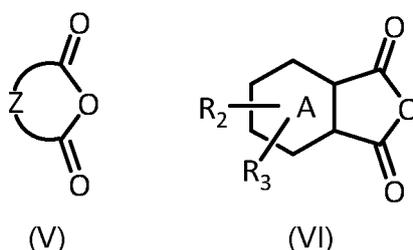


30 en donde
n es un número seleccionado del rango comprendido entre 0 y 4;

Y se selecciona de $-(CH_2)_m-$, $-SO_2-$ y $-O-$; y
m se selecciona de 1, 2 y 3.

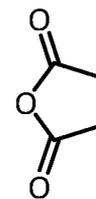
Ejemplos preferidos de arilpoliaminas son las arildiaminas metafenilendiamina,
5 diaminodifenilmetano y diamniiodifenilsulfona.

El término "anhídrido cíclico" se refiere a un compuesto que comprende un grupo $-C(=O)-O-$
C(O)- formando parte de un ciclo. Ejemplos de anhídridos cíclicos son compuestos de
fórmula (V) y (VI):



en donde Z se selecciona de un radical hidrocarbonado lineal de entre 2 y 5 átomos de
carbono, que puede presentar dobles enlaces y que puede estar opcionalmente sustituido
con un grupo alquilo, es decir, radical de cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que
15 tiene entre 1 y 15 átomos de carbono, o con un grupo alquenilo, es decir, radical
hidrocarbonado lineal o ramificado que tiene entre 1 y 15 átomos de carbono y que presenta
1, 2 o 3 dobles enlaces; y

R_2 y R_3 se seleccionan independientemente de H, alquilo C_1-C_3 , $COOH$, o R_2 y R_3 están



sobre átomos de carbono adyacentes y forman junto con dichos átomos un grupo ;
20 el anillo A del compuesto (V) puede ser presentar 0, 1 o 2 dobles enlaces entre los átomos
de carbono del anillo o puede ser un anillo aromático.

Preferiblemente el anhídrido cíclico se selecciona de entre anhídrido succínico, anhídrido
dodecenilsuccínico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico,
25 anhídrido hexahidro-4-metilftálico, anhídrido metilciclohexendicarboxílico, anhídrido
trimelítico, anhídrido piromelítico y anhídrido metiltetrahidroftálico,

El término "alquilpoliol" se refiere a compuestos que presentan de 2, 3, 4 o 5 grupos hidroxilo
(OH), preferiblemente 2 o 3 grupos hidroxilo, más preferiblemente 2 grupos hidroxilo (dioles),

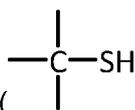
en donde los grupo hidroxilo pueden ser independientemente primarios ($-\text{CH}_2\text{-OH}$),

secundarios ($\begin{array}{c} -\text{CH-OH} \\ | \end{array}$) o terciarios ($\begin{array}{c} | \\ -\text{C-OH} \\ | \end{array}$), preferiblemente primarios o secundarios, más preferiblemente primarios. Lo más preferido son alquildioles en donde ambos grupos hidroxilo son primarios. Los grupos hidroxilo de los alquilpolioles están unidos a un mismo radical alquilo lineal o ramificado que consiste en átomos de carbono e hidrógeno y que no contiene insaturaciones, que tiene entre 3 y 15 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 10 átomos de carbono.

El término “arilalquilpoliol” se refiere a compuestos que presentan de 2, 3, 4 o 5 grupos hidroxilo (OH), preferiblemente 2 o 3 grupos hidroxilo, más preferiblemente 2 grupos hidroxilo (dioles), en donde los grupo hidroxilo pueden ser independientemente primarios, secundarios o terciarios, preferiblemente primarios o secundarios, más preferiblemente primarios (CH_2OH). Lo más preferido son arilalquildioles en donde ambos grupos hidroxilo son primarios. Los grupos hidroxilo de los arilalquilpolioles están unidos a un radical alquilo lineal que consiste en átomos de carbono e hidrógeno y que no contiene insaturaciones, que tiene entre 1 y 3 átomos de carbono, preferiblemente 1 átomo de carbono, estando dichos radicales unidos a un mismo grupo arilo que es un radical hidrocarbonado aromático que tiene entre 6 y 10 átomos de carbono, preferiblemente 6, preferiblemente fenilo. Preferiblemente los arilalquilpolioles tienen dos grupos hidroxilo primarios unidos cada uno a un radical metilo que está unido a su vez a un fenilo, es decir, un xililendiol. Ejemplos de arilalquilpolioles son m-xililendiol y p-xililendiol.

El término “arilpoliol” se refiere a compuestos que presentan 2 o 3 grupos hidroxilo, preferiblemente 2 grupos hidroxilo unidos a un mismo grupo arilo o a grupos arilo diferentes, en donde cada grupo arilo es un radical hidrocarbonado aromático que tiene entre 6 y 10 átomos de carbono, preferiblemente 6 átomos de carbono. Si hay 2 o más grupos arilo, éstos pueden estar unidos entre sí a través de un grupo $-(\text{CH}_2)_n-$, en donde n es 1, 2 o 3, preferiblemente 1, o a través de un grupo $-\text{SO}_2-$.

El término “alquilpolitiol” se refiere a compuestos que presentan de 2, 3, 4 o 5 grupos tiol (SH), preferiblemente 2 o 3 grupos tiol, más preferiblemente 2 grupos tiol (ditiolos), en donde los grupo tiol pueden ser independientemente primarios ($-\text{CH}_2\text{SH}$), secundarios ($\begin{array}{c} -\text{CH-SH} \\ | \end{array}$)



o terciarios ($\begin{array}{c} | \\ \text{---C---SH} \\ | \end{array}$), preferiblemente primarios o secundarios, más preferiblemente primarios. Lo más preferido son alquilditioles en donde ambos grupos tiol son primarios. Los grupos tiol de los alquilpolitioles están unidos a un mismo radical alquilo lineal o ramificado que consiste en átomos de carbono e hidrógeno y que no contiene insaturaciones, que tiene
5 entre 3 y 15 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 10 átomos de carbono.

El término “arilalquilpolitiol” se refiere a compuestos que presentan de 2, 3, 4 o 5 grupos tiol (SH), preferiblemente 2 o 3 grupos tiol, más preferiblemente 2 grupos tiol (ditioles), en donde los grupo tiol pueden ser primarios, secundarios o terciarios, preferiblemente primarios o secundarios, más preferiblemente primarios. Lo más preferido son arilalquilditioles en donde
10 ambos grupos tiol son primarios. Los grupos tiol de los arilalquilpolitioles están unidos a un radical alquilo lineal que consiste en átomos de carbono e hidrógeno y que no contiene insaturaciones, que tiene entre 1 y 3 átomos de carbono, preferiblemente 1 átomo de carbono, estando dichos radicales unidos a un mismo grupo arilo que es un radical hidrocarbonado aromático que tiene entre 6 y 10 átomos de carbono, preferiblemente 6
15 átomos de carbono, preferiblemente es fenilo. Preferiblemente los arilalquilpolitioles tienen dos grupos tiol primarios unidos cada uno a un radical metilo que está unido a su vez a un fenilo, es decir, un xililenditiol.

El término “arilpolitiol” se refiere a compuestos que presentan 2 o 3 grupos tiol, preferiblemente 2 grupos tiol unidos a un mismo grupo arilo o a grupos arilo diferentes, en
20 donde cada grupo arilo es un radical hidrocarbonado aromático que tiene entre 6 y 10 átomos de carbono, preferiblemente 6 átomos de carbono. Si hay 2 o más grupos arilo, éstos pueden estar unidos entre sí a través de un grupo $-(\text{CH}_2)_n-$, en donde n es 1, 2 o 3, preferiblemente 1, o a través de un grupo $-\text{SO}_2-$.

Preferiblemente, el agente de curado para obtener las resinas epoxi definidas anteriormente a partir del prepolímero de resina epoxi definido anteriormente es una arilalquilpoliamina que comprende al menos dos grupos amino primarios. Más preferiblemente una arilalquildiamina de fórmula (III) según se ha definido anteriormente. Aún más preferiblemente una
30 arilalquildiamina de fórmula (III), en donde n y m son 1. Lo más preferido, el agente de curado es *m*-xililendiamina.

Debe entenderse como “resina de poliéster” un polímero obtenible mediante el curado de un prepolímero de poliéster con un agente de curado. Las resinas de poliéster son ampliamente

conocidas por el experto en la materia, y se describen por ejemplo en M. Chanda, S. K. Roy, "Plastics Technology Handbook", CRC Press, Boca Ratón, 2007, página 4.3.1.4. Preferiblemente, la resina de poliéster presenta un peso molecular promedio de al menos 1500 g/mol.

5

Los "prepolímeros de poliéster" son oligómeros que comprenden varios grupos funcionales éster ($-C(=O)O-$), y al menos 2 insaturaciones (dobles enlaces) y cuyo peso molecular promedio está comprendido entre 1500 g/mol y 3000 g/mol. Pueden obtenerse por condensación de polioles (compuestos que presentan más de un grupo hidroxilo (OH)) con ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados y anhídridos. Ejemplos de polioles son glicoles, tales como etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol y dietilenglicol. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos son ácido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido maleico y ácido fumárico. Ejemplos de anhídridos son el anhídrido ftálico y el anhídrido maleico.

10

15 Preferiblemente, el agente de curado para obtener las resinas de poliéster a partir del prepolímero se selecciona de un monómero de vinilo reactivo, por ejemplo estireno, preferiblemente en presencia de un catalizador, tal como un peróxido inorgánico, por ejemplo peróxido de benzoílo o peróxido de metiletilcetona.

20 Preferiblemente, la resina de poliéster se selecciona de un prepolímero de poliéster curado con poliestireno.

Debe entenderse como "poliuretano" un polímero obtenible mediante el curado de un prepolímero de polirol con un agente de curado seleccionado de un poliisocianato y presenta un peso molecular promedio de al menos 60 g/mol. Los polímeros de poliuretano son compuestos que presentan un enlace carbamato ($-NH-(C=O)-O-$).

25

Los polioles que forman los poliuretanos son "prepolímeros de polirol" que se seleccionan de polioles de poliéter y polioles de poliéster. Los polioles de poliéter son prepolímeros que se pueden obtener por reacción de un epóxido, como por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno o un prepolímero de resina epoxi tal como se ha definido anteriormente, con un monómero de diol (que presenta dos grupos hidroxilo), triol (que presenta tres grupos hidroxilo) o tetraol (que presenta cuatro grupos hidroxilo), como por ejemplo glicerina. Preferiblemente presentan un peso molecular promedio comprendido entre 1500 g/mol y 3000 g/mol. Ejemplos de polioles de poliéter son polietilenglicoles, polipropilenglicoles y glicoles de poli(éter de tetrametileno). Los polioles de poliéster hacen referencia a un

30

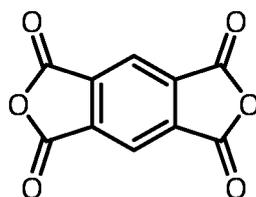
35

prepolímero de poliéster, tal como se ha definido anteriormente, en donde la presencia de las insaturaciones (dobles y triples enlaces) es opcional. Preferiblemente presentan un peso molecular promedio comprendido entre 1500 g/mol y 3000 g/mol.

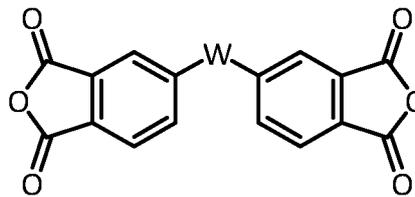
5 Ejemplos de agentes de curado de las prepolímeros de polioli son poliisocianatos (compuesto que presenta más de un grupo $-N=C=O$), preferiblemente diisocianatos, tales como arildiisocianatos, por ejemplo diisocianato de difenilmetano (MDI) y diisocianato de tolueno (TDI), así como alquildiisocianatos, como por ejemplo diisocianato de hexametileno (HDI) y diisocianato de isoforona (IPDI), y mezclas de los mismos. Preferiblemente el agente
10 de curado se selecciona de MDI.

Debe entenderse como "poliimida" un polímero que comprende varios grupos funcionales imida ($-C(=O)-NR-C(=O)-$) obtenible mediante el curado de un prepolímero de poliimida con un agente de curado. Las poliimidias son ampliamente conocidas por el experto en la
15 materia. Preferiblemente, las poliimidias presentan un peso molecular promedio de al menos 40000 g/mol.

Debe entenderse como "prepolímero de poliimida" un compuestos poli(ácido ámico) cuyo peso molecular promedio está comprendido entre 20000 g/mol y 38000 g/mol que puede
20 obtenerse por condensación de ácidos tetracarboxílicos, dianhídridos cíclicos con arildiaminas o diaminas alifáticas, según se han definido anteriormente. La deshidratación del poli(ácido ámico) (curado) proporciona la poliimida. Ejemplos de dianhídridos cíclicos son compuestos de fórmula VI o fórmula VII:



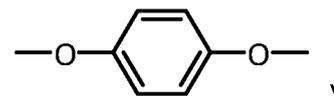
(VI)



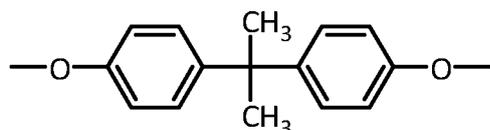
(VII)

25

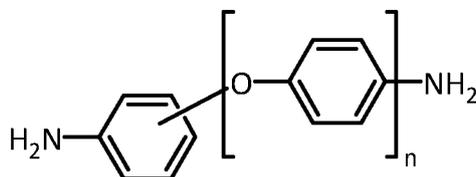
en donde W se selecciona de un enlace, $-SO_2-$, $-CO-$, $-O-$,



y



Ejemplos de arildiaminas que constituyen los prepolímeros de poliimida son compuestos de fórmula (VIII) (es decir, compuestos de fórmula (III) definidos anteriormente en donde Y es –O–):



(VIII)

en donde n es un número seleccionado del rango comprendido entre 0 y 4.

El agente de curado de las poliimidas se selecciona preferiblemente de calor, más preferiblemente temperaturas superiores a 100 °C.

En una realización preferida de la presente invención, el polímero termoestable es una resina epoxi. Más preferiblemente, el polímero termoestable es una resina epoxi obtenible mediante el curado de un prepolímero de resina epoxi de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, preferiblemente un compuesto de fórmula (I) en donde el monómero HO-X-OH es bisfenol A hidrogenado. En una realización aún más preferida, el agente de curado del prepolímero de resina epoxi de fórmula (I), más preferiblemente en donde el monómero HO-X-OH es bisfenol A hidrogenado, se selecciona de alquilpoliaminas, arilalquilpoliaminas, arilpoliaminas; anhídridos cíclicos, alquilpolioles, arilalquilpolioles, arilpolioles, alquilpolitioles, arilalquilpolitioles y arilpolioles. En una realización todavía más preferida dicho agente de curado del prepolímero de resina epoxi anterior es preferiblemente una arilalquilpoliamina que comprende al menos dos grupos amino primarios, más preferiblemente una arilalquildiamina de fórmula (II) según se ha definido anteriormente, aún más preferiblemente una arilalquildiamina de fórmula (II) en donde n y m son 1, lo más preferido *m*-xililendiamina. En una realización más preferida de la invención, la resina epoxi se ha obtenido mediante el curado de un prepolímero de resina epoxi de fórmula (I) en donde el monómero HO-X-OH es bisfenol A hidrogenado con un agente de curado arilalquildiamina de fórmula (II), en donde n y m son 1, preferiblemente *m*-xililendiamina.

El material compuesto de la presente invención comprende un nanocompuesto de carbono.

Debe entenderse como “nanocompuesto de carbono” compuestos que tiene alguna de sus dimensiones inferior a 900 nm, preferiblemente inferior a 100 nm, y se seleccionan de entre nanofibras de carbono, nanotubos de carbono y mezclas de los mismos.

La expresión “nanofibras de carbono” hace referencia a estructuras filamentosas gráficas huecas que presentan un diámetro inferior a 900 nm, preferiblemente inferior a 100 nm y longitud entre 0,1 μm y 1000 μm . En algunos casos, las nanofibras de carbono son sólidas y se configuran superponiendo placas planas apiladas gráficas (conocida como una estructura de plaquetas) y otras veces sus estructuras son más complejas, presentando una estructura de espina de pescado. En el caso de planos gráficas no apilados, es posible diferenciar una estructura o bien hueca o bien sólida compuesta por los planos en forma de lazos superpuestos a lo largo del eje de las nanofibras de carbono (conocida como estructura en lazo). Otra estructura posible es en forma de conos truncados apilados (estructura de copas apiladas). Preferiblemente, las nanofibras de carbono son nanofibras de carbono con estructura en lazo.

La expresión “nanotubos de carbono” hace referencia a estructuras cilíndricas gráficas huecas que presentan un diámetro inferior a 900 nm, preferiblemente inferior a 100 nm y longitud entre 0,1 μm y 1000 μm . Los nanotubos de carbono pueden seleccionarse de entre nanotubos de carbono de pared simple y nanotubos de carbono de pared múltiple. Los nanotubos de carbono de pared simple presentan un único cilindro de carbono y su diámetro está próximo a un nanómetro. Los nanotubos de carbono de pared múltiple consisten en varios cilindros concéntricos de carbono por lo que su diámetro varía entre 1 nm y 500 nm. Preferiblemente, el diámetro de los nanotubos de carbono de la presente invención está comprendido entre 1 nm y 500 nm.

En una realización preferida de la presente invención, los nanocompuestos de carbono comprendidos en el material compuesto se seleccionan de nanofibras de carbono, que presentan un diámetro inferior a 900 nm, preferiblemente inferior a 100 nm, y una longitud comprendida entre 0,1 μm y 1000 μm . Aún más preferiblemente, dichas nanofibras de carbono presentan estructura en lazo.

Los nanocompuestos de carbono de la presente invención pueden obtenerse comercialmente o sintetizarse mediante procedimientos conocidos por el experto en la materia, tales como los descritos en US 8124227 B2.

Los nanocompuestos de carbono de la presente invención definidos anteriormente presentan en su superficie nanopartículas de compuestos inorgánicos cuya permitividad relativa es superior a 15.

El término “nanopartícula” hace referencia a partículas con alguna de sus dimensiones inferior a 900 nm, preferiblemente inferior a 100 nm. En el caso de partículas con geometría aproximadamente esférica, debe entenderse por “tamaño” el diámetro medio de las nanopartículas; en el caso de partículas con geometría cilíndrica o en forma de disco, debe entenderse por “tamaño” la menor de sus dimensiones. Preferiblemente, el tamaño de las nanopartículas de la presente invención es inferior a 50 nm, más inferior a 25 nm, aún más preferiblemente inferior a 15 nm, lo más preferido inferior a 10 nm.

La expresión “compuesto inorgánico” debe entenderse como un compuesto químico formado por un anión seleccionado de entre anión oxígeno, zirconato, niobato, wolframato (tungstato), titanato, molibdato, nitrato, tantalato, y uno o varios cationes metálicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, alcalinotérreos, de transición, metales del bloque *p* y metaloides.

La “constante dieléctrica” o “permitividad relativa” hace referencia a la tendencia del compuesto inorgánico a polarizarse ante la aplicación de un campo eléctrico y así anular parcialmente el campo interno del material cuyo valor se da en relación con la permitividad del vacío a una frecuencia comprendida entre 1 y 20 GHz. La medida de la permitividad en este rango de frecuencias se realiza mediante las técnicas de reflectometría en línea coaxial y análisis de redes. Estas técnicas son conocidas por el experto en la materia y una descripción de las mismas se puede encontrar en F. Kremer, A. Schönals, “Broadband dielectric measurement techniques (10⁻⁶ Hz to 10¹²Hz) en “Broadband Dielectric Spectroscopy”, Editores: Friederich Kremer y Andreas Schönals, Springer-Verlag, Berlin, 2002, Capítulo 2.

Ejemplos de compuestos inorgánicos que presentan una permitividad relativa superior a 15 son dióxido de titanio (rutilo), titanato de bario, niobato de sodio y bario, niobato de titanio y bario, wolframato (tungstato) de bario, zirconato de bario, molibdato de calcio, nitrato de calcio, niobato de cobalto, óxido ferrosférico (magnetita), niobato de estroncio y potasio, tantalato niobato de potasio, tantalato de potasio, niobato de litio, tantalato de litio, niobato de magnesio, titanato de magnesio, tungstato de magnesio, niobato de manganeso, dióxido de manganeso, niobato de sodio, niobato de níquel, wolframato (tungstato) de plomo y cobalto, niobato de plomo y magnesio, molibdato de plomo, niobato de plomo, óxido de plomo, titanato de plomo, wolframato (tungstato) de plomo, zirconato de plomo, nitrato de rubidio, molibdato de estroncio, niobato de estroncio, titanato de estroncio, wolframato (tungstato) de

estroncio y trióxido de wolframio (tungsteno). Preferiblemente el compuesto inorgánico es el óxido ferrosférico Fe_3O_4 (magnetita).

5 Las nanopartículas de compuestos inorgánicos que presentan una permitividad relativa superior a 15 pueden obtenerse comercialmente o sintetizarse mediante procedimientos conocidos por el experto en la materia tales como los descritos en V. Blaskov, V. Petkov, V. Rusanov, LM. Martinez, B. Martinez, JS. Muñoz, M. Mikhov, J. Magn. Magn. Mater. 162 (1996) 331-37y W. Ross, J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980) 601-03 y Wooding A, Kilner M, Lambrick DB, J Colloid. Interface. Sci. 144 (1991) 236-42. En estos procedimientos el
10 tamaño de las partículas queda estabilizado en valores bajos mediante la adición de un agente superficial, como el ácido oleico, que las recubre. Por tanto, la naturaleza química de la superficie de dichas partículas es hidrófoba, es decir, repele al agua.

15 La preparación de los nanocompuestos de carbono, según se han definido anteriormente, decorados con las nanopartículas inorgánicas, según se han definido anteriormente, comprende la preparación de una suspensión de dichas nanopartículas inorgánicas (recubiertas con un agente superficial de naturaleza hidrófoba), en un disolvente orgánico de naturaleza apolar. Ejemplos de disolventes son heptano, hexano, pentano, octano, y sus isómeros, tolueno, tetrahidrofurano y mezclas de los mismos. Dicha suspensión se prepara
20 añadiendo una cantidad adecuada, por ejemplo 1 gramo de nanopartículas inorgánicas a un volumen adecuado de disolvente y agitando un periodo de tiempo no inferior a cinco minutos. Posteriormente, se añade una cantidad adecuada, por ejemplo, 1 gramo de nanocompuestos de carbono de manera que la proporción en peso de nanopartículas inorgánicas a nanocompuestos este comprendida en el rango de 30:70 en peso a 70:30 en
25 peso, aún más preferiblemente en el rango de 40:60 en peso a 60:40 en peso, aún más preferiblemente de 45:55 en peso a 55:45 en peso, lo más preferido 50:50 en peso. La combinación de nanocompuestos de carbono y nanopartículas inorgánicas resultante se separa del disolvente por cualquiera de los métodos comunes conocidos por el experto en la materia, como por ejemplo, decantación, filtración, centrifugación seguida de decantación o
30 separación magnética. Posteriormente, dichas combinaciones se secan a temperaturas moderadas para eliminar restos de disolvente y quedan listas para usar en etapas posteriores de la invención.

35 En una realización de la presente invención, el material compuesto comprende nanocompuestos de carbono según cualquiera de los ejemplos y realizaciones definidos anteriormente, preferiblemente nanofibras de carbono, y nanopartículas de compuestos

inorgánicos según cualquiera de los ejemplos y realizaciones definidos anteriormente, preferiblemente nanopartículas de óxido ferrosférico (Fe_3O_4), en una proporción comprendida en el rango de 20:80 en peso a 80:20 en peso, más preferiblemente en el rango de 30:70 en peso a 70:30 en peso, aún más preferiblemente en el rango de 40:60 en peso a 60:40 en peso, aún más preferiblemente de 45:55 en peso a 55:45 en peso, lo más preferido 50:50 en peso.

En una realización más preferida de la presente invención, el material compuesto de la presente invención comprende nanocompuestos de carbono según cualquiera de los ejemplos y realizaciones definidos en el presente documento, preferiblemente nanofibras de carbono, que presentan un diámetro inferior a 900 nm, preferiblemente inferior a 100 nm y longitud entre 0,1 μm y 1000 μm , y nanopartículas de compuestos inorgánicos según cualquiera de los ejemplos y realizaciones definidos en el presente documento, preferiblemente nanopartículas de óxido ferrosférico (Fe_3O_4), que presentan un tamaño inferior a 50 nm, más inferior a 25 nm, aún más preferiblemente inferior a 15 nm, lo más preferido inferior a 10 nm, estando los nanocompuestos de carbono y las nanopartículas de compuestos inorgánicos en una proporción comprendida en el rango de 20:80 en peso a 80:20 en peso, más preferiblemente en el rango de 30:70 en peso a 70:30 en peso, aún más preferiblemente en el rango de 40:60 en peso a 60:40 en peso, aún más preferiblemente de 45:55 en peso a 55:45 en peso, lo más preferido 50:50 en peso.

En otra realización más preferida de la presente invención, el material compuesto comprende nanocompuestos de carbono según se han definido anteriormente que presentan un diámetro inferior a 900 nm, preferiblemente inferior a 100 nm y longitud entre 0,1 μm y 1000 μm y nanopartículas de compuestos inorgánicos según se han definido anteriormente que presentan un tamaño inferior a 50 nm, más inferior a 25 nm, aún más preferiblemente inferior a 15 nm, lo más preferido inferior a 10 nm, estando los nanocompuestos de carbono y las nanopartículas de compuestos inorgánicos en una proporción comprendida en el rango de 20:80 en peso a 80:20 en peso, más preferiblemente en el rango de 30:70 en peso a 70:30 en peso, aún más preferiblemente en el rango de 40:60 en peso a 60:40 en peso, aún más preferiblemente de 45:55 en peso a 55:45 en peso, lo más preferido 50:50 en peso; y comprende también un polímero termoestable seleccionado de una resina epoxi obtenible mediante el curado de un prepolímero de resina epoxi que es un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, preferiblemente un compuesto de fórmula (I) en donde el monómero HO-X-OH es bisfenol A hidrogenado, en donde el agente de curado del prepolímero de resina epoxi anterior es

preferiblemente una arilalquilpoliamina que comprende al menos dos grupos amino primarios, más preferiblemente una arilalquildiamina de fórmula (II) según se ha definido anteriormente, aún más preferiblemente una arilalquildiamina de fórmula (II) en donde n y m son 1, lo más preferido *m*-xililendiamina.

5

En el material compuesto definido en el presente documento, el peso de nanocompuestos de carbono y nanopartículas de compuestos inorgánicos representa entre el 0,5% y el 30% del peso total del material compuesto, preferiblemente entre el 0,5% y el 15% del peso total del material compuesto.

10

En una realización preferida de la presente invención, el material compuesto comprende un polímero termoestable, según se ha definido en cualquiera de los ejemplos y realizaciones anteriores y nanocompuestos de carbono según se han definido anteriormente, preferiblemente nanofibras de carbono, que presentan un diámetro inferior a 900 nm, preferiblemente inferior a 100 nm, y longitud entre 0,1 μm y 1000 μm , en donde los nanocompuestos de carbono presentan en su superficie nanopartículas de compuestos inorgánicos según se han definido anteriormente, preferiblemente nanopartículas de óxido ferrosférico (Fe_3O_4), cuyo tamaño es inferior a 50 nm, preferiblemente inferior a 25 nm, aún más preferiblemente inferior a 15 nm, lo más preferido inferior a 10 nm, estando los nanocompuestos de carbono y las nanopartículas de compuestos inorgánicos en una proporción comprendida en el rango de 20:80 en peso a 80:20 en peso, más preferiblemente en el rango de 30:70 en peso a 70:30 en peso, aún más preferiblemente en el rango de 40:60 en peso a 60:40 en peso, aún más preferiblemente de 45:55 en peso a 55:45 en peso, lo más preferido 50:50 en peso; y en donde el peso de nanocompuestos de carbono y nanopartículas de compuestos inorgánicos representa entre el 0,5% y el 30% del peso total del material compuesto, preferiblemente entre el 0,5% y el 15% del peso total del material compuesto.

15

20

25

30

35

En una realización aún más preferida de la invención, el material compuesto comprende un polímero termoestable seleccionado de una resina epoxi obtenible mediante el curado de un prepolímero de resina epoxi que es un compuesto de fórmula (I), en donde el monómero HO-X-OH es bisfenol A hidrogenado, y en donde el agente de curado del prepolímero de resina epoxi anterior es una arilalquildiamina de fórmula (II) según se ha definido anteriormente, aún más preferiblemente una arilalquildiamina de fórmula (II) en donde n y m son 1, lo más preferido *m*-xililendiamina; en donde el material compuesto comprende nanocompuestos de carbono seleccionados de nanofibras de carbono, según se han

definido anteriormente, que presentan un diámetro inferior a 900 nm, preferiblemente inferior a 100 nm, y longitud entre 0,1 μm y 1000 μm , en donde las nanofibras de carbono presentan en su superficie nanopartículas de óxido ferrosférico (Fe_3O_4), cuyo tamaño es inferior a 50 nm, preferiblemente inferior a 25 nm, aún más preferiblemente inferior a 15 nm, lo más preferido inferior a 10 nm, estando los nanocompuestos de carbono y las nanopartículas de compuestos inorgánicos en una proporción comprendida en el rango de 40:60 en peso a 60:40 en peso, preferiblemente de 45:55 en peso a 55:45 en peso, más preferiblemente 50:50 en peso; y en donde el peso de nanofibras de carbono y nanopartículas de óxido ferrosférico (Fe_3O_4) representa entre el 0,5% y el 30% del peso total del material compuesto, preferiblemente entre el 0,5% y el 15% del peso total del material compuesto.

Procedimiento de obtención

En un segundo aspecto, la presente invención se relaciona con un procedimiento de obtención del material compuesto según se ha definido anteriormente que comprende:

- a) proveer los nanocompuestos de carbono definidos anteriormente que presentan en su superficie nanopartículas de compuestos inorgánicos cuya permitividad relativa es superior a 15;
- b) proveer el prepolímero que constituye el polímero termoestable según se ha definido anteriormente;
- c) proveer un agente de curado;
- d) mezclar los nanocompuestos de carbono de la etapa a), el prepolímero de la etapa b) y el agente de curado de la etapa c); y
- e) curar la mezcla de la etapa d).

Los nanocompuestos de carbono que presentan en su superficie nanopartículas de compuestos inorgánicos cuya permitividad relativa es superior a 15 de la etapa a) se han definido anteriormente en el presente documento. Los nanocompuestos de carbono se seleccionan de nanofibras de carbono, nanotubos de carbono y mezclas de los mismos, definidos anteriormente, preferiblemente de nanofibras de carbono que presentan un diámetro inferior a 900 nm, preferiblemente inferior a 100 nm, y una longitud comprendida entre 0,1 μm y 1000 μm . Preferiblemente, el tamaño de las nanopartículas de la presente invención es inferior a 50 nm, más inferior a 25 nm, aún más preferiblemente inferior a 15 nm, lo más preferido inferior a 10 nm.

35

El prepolímero de la etapa b) se selecciona de un prepolímero adecuado para rendir el polímero termoestable deseado, es decir, si el material compuesto de la presente invención comprende como polímero termoestable una resina epoxi, el prepolímero de la etapa b) es un prepolímero de resina epoxi según se ha definido anteriormente; si el material compuesto de la presente invención comprende como polímero termoestable una resina de poliéster, el prepolímero de la etapa b) es un prepolímero de poliéster según se ha definido anteriormente; si el material compuesto de la presente invención comprende como polímero termoestable un poliuretano, el prepolímero de la etapa b) es un prepolímero de polioliol según se ha definido anteriormente; y si el material compuesto de la presente invención comprende como polímero termoestable una poliimida, el prepolímero de la etapa b) es un prepolímero de poliimida según se ha definido anteriormente.

Los prepolímeros de resina epoxi, prepolímero de poliéster, prepolímero de polioliol y prepolímero de poliimida están disponibles comercialmente o pueden obtenerse mediante procedimientos conocidos por el experto en la material, tales como los que se describen en M. Chanda, S. K. Roy, "Industrial Polymers, Specialty Polymers and Their Applications, CRC Press, Boca Ratón, USA, 2009.

En una realización preferida, el prepolímero de resina epoxi de la etapa b) es un compuesto de fórmula (I), más preferiblemente es un compuesto de fórmula (I) en donde el monómero HO-X-OH es bisfenol A hidrogenado o bisfenol A, aún más preferiblemente es un compuesto de fórmula (I) en donde el monómero de HO-X-OH es bisfenol A hidrogenado.

La siguiente etapa en el procedimiento de obtención del material compuesto de la presente invención es la etapa c) que comprende proveer un agente de curado. Los agentes de curado adecuados para llevar a cabo dicha etapa se han definido anteriormente en el presente documento, y varía según el tipo de prepolímero de la etapa b) y el tipo de polímero termoestable a obtener.

Si el prepolímero de la etapa b) es un prepolímero de resina epoxi según se ha definido anteriormente, el agente de curado se selecciona de alquilpoliaminas, arilalquilpoliaminas, arilpoliaminas, alquilpolioles, arilalquilpolioles, arilpolioles, alquilpolitioles, arilalquilpolitioles, arilpolitioles y anhídridos cíclicos, tal como se han definido anteriormente en el presente documento. Preferiblemente, el agente de curado para obtener las resinas epoxi es una arilalquilpoliamina que comprende al menos dos grupos amino primarios, más preferiblemente una arilalquildiamina de fórmula (II) según se ha definido anteriormente, aún

más preferiblemente una arilalquildiamina de fórmula (II), en donde n y m son 1, lo más preferido, el agente de curado es *m*-xililendiamina.

5 Si el prepolímero de la etapa b) es un prepolímero de poliéster según se ha definido anteriormente, el agente de curado se selecciona de un monómero de vinilo reactivo, preferiblemente estireno.

10 Si el prepolímero de la etapa b) es un prepolímero de polioliol según se ha definido anteriormente, el agente de curado es un poliisocianato, preferiblemente diisocianato, tales como arildiisocianatos, por ejemplo diisocianato de difenilmetano (MDI) y diisocianato de tolueno (TDI), así como alquildiisocianatos, como por ejemplo diisocianato de hexametileno (HDI) y diisocianato de isoforona (IPDI), y mezclas de los mismos.

15 Si el prepolímero de la etapa b) es un prepolímero de poliimida según se ha definido anteriormente, el agente de curado se selecciona preferiblemente de calor, más preferiblemente temperaturas superiores a 100 °C.

20 La etapa d) comprende mezclar los nanocompuestos de carbono de la etapa a), los prepolímeros de la etapa b) y el agente de curado de la etapa c). Dicha mezcla se realiza preferiblemente con medios de agitación magnéticos, con medios de agitación mecánicos, tales como palas de agitación u otros dispositivos adecuados, así como con otros medios de agitación, tales como sonicación, y combinaciones de dichos medios de agitación. Preferiblemente, la mezcla se realiza en presencia de un disolvente inerte frente al prepolímero, los nanocompuestos y el polímero termoestable final, que determinará
25 fácilmente el experto en la materia. Preferiblemente, el disolvente se selecciona del grupo que consiste en tetrahidrofurano (THF), dioxano, diclorometano, cloroformo, tolueno, xileno, y dimetilformamida (DMF), más preferiblemente tetrahidrofurano. Preferiblemente, la etapa d) se realiza a temperaturas comprendidas entre 10 °C y 50 °C, más preferiblemente entre 20 °C y 30 °C. La agitación se lleva a cabo hasta lograr una homogeneización de la mezcla
30 resultante, preferiblemente hasta obtener una suspensión estable. Los nanocompuestos de carbono de la etapa a), el prepolímero de la etapa b) y el agente de la etapa c) se pueden mezclar simultáneamente o secuencialmente. Si se mezclan simultáneamente se mezclan juntos los nanocompuestos de carbono de la etapa a), el prepolímero de la etapa b) y el agente de la etapa c). Si se mezclan secuencialmente se mezclan primero dos de los tres
35 componentes de las etapas a)-c) y a la mezcla resultante se añade y mezcla el tercero de los componentes. Por ello, en una realización particular, se mezclan primero los

nanocompuestos de carbono de la etapa a) con el prepolímero de la etapa b) y posteriormente se añade y mezcla el agente de curado de la etapa c). En otra realización particular, se mezclan primero los nanocompuestos de carbono de la etapa a) y el agente de curado de la etapa c) y posteriormente se añade y mezcla el prepolímero de la etapa b).

5

La siguiente etapa en el procedimiento de obtención del material compuesto de la presente invención es la etapa e), que comprende curar la mezcla de la etapa d). En dicha etapa se produce la reticulación de las cadenas de prepolímero dando lugar los polímeros termoestables que presentan excelentes propiedades mecánicas. En dicha etapa se puede añadir opcionalmente un catalizador para favorecer la reticulación, tal como un peróxido inorgánico, por ejemplo peróxido de benzoílo o peróxido de metiletilcetona. Si hay disolvente presente en la etapa d), referiblemente dicho disolvente se elimina antes de realizar el curado de la etapa e), por ejemplo por destilación a presión reducida. Preferiblemente, el curado de la etapa e) se realiza a una temperatura comprendida superior a 80 °C. Preferiblemente la etapa e) se realiza durante un periodo de tiempo comprendido entre 15 minutos y 5 horas, preferiblemente entre 15 minutos y 1,5 horas.

10

15

Opcionalmente, puede realizarse una etapa adicional de post-curado, que comprende someter el material compuesto obtenido tras la etapa e) a una temperatura superior a la utilizada en la etapa e), preferiblemente a temperatura superior a 100 °C. Preferiblemente, el post-curado se realiza durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 hora y 24 horas, más preferiblemente entre 1 hora y 5 horas.

20

En una realización preferida, la etapa a) del procedimiento de obtención del material compuesto de la presente invención descrito anteriormente comprende:

25

- a1) proveer una dispersión de los nanocompuestos de carbono en un disolvente;
- a2) proveer una dispersión de las nanopartículas de compuestos inorgánicos cuya permitividad relativa es superior a 15 en un disolvente;
- a3) mezclar las dispersiones de la etapa a) y de la etapa b);
- a4) aislar los nanocompuestos de carbono que presentan en su superficie nanopartículas de compuestos inorgánicos cuya permitividad relativa es superior a 15.

30

El término “dispersión” hace referencia a un sistema que comprende partículas, en el presente caso nanocompuestos de carbono y/o nanopartículas, distribuidos a lo largo de una fase continua, en el presente caso los disolventes de la etapa a1) y a2).

35

Los nanocompuestos de carbono de la etapa a1) se seleccionan nanofibras de carbono, nanotubos de carbono y mezclas de los mismos, preferiblemente nanofibras de carbono, según se han definido en el presente documento. El disolvente utilizado en dicha etapa se
5 selecciona de alcanos de cadena lineal, ramificada o cíclica, preferiblemente que comprenden entre 5 y 8 átomos de carbono, tales como *n*-pentano, isopentano, neopentano, ciclopentano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, *n*-hexano, ciclohexano, *n*-heptano, *n*-octano, o mezclas de los mismos, así como tolueno y tetrahidrofurano. Preferiblemente, el disolvente es *n*-heptano.

10

Las nanopartículas de la etapa a2) que presentan una permitividad relativa superior a 15, tal como se ha definido anteriormente en el presente documento, preferiblemente son nanopartículas de óxido ferrosférico (Fe_3O_4). El disolvente utilizado en dicha etapa se
15 selecciona de alcanos de cadena lineal, ramificada o cíclica, preferiblemente que comprenden entre 5 y 8 átomos de carbono, tales como *n*-pentano, isopentano, neopentano, ciclopentano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, *n*-hexano, ciclohexano, *n*-heptano, *n*-octano, o mezclas de los mismos, así como tolueno y tetrahidrofurano. Preferiblemente, el disolvente es *n*-heptano.

20 Preferiblemente los disolventes de la etapa a1) y de la etapa a2) son el mismo.

La etapa a3) comprende mezclar las dispersiones de la etapa a1) y de la etapa a2). La mezcla puede realizarse utilizando medios mecánicos, tales como palas de agitación, o no mecánicos, tales como por sonicación, preferiblemente la mezcla se realiza por sonicación.

25 Preferiblemente la temperatura en esta etapa está comprendida entre 10 °C y 40 °C, más preferiblemente entre 20 °C y 30 °C. La mezcla se realiza durante un periodo de tiempo adecuado para que se produzca la adsorción de las nanopartículas sobre la superficie de los nanocompuestos de carbono. Dicho tiempo lo determinará fácilmente el experto en la materia. Generalmente es de al menos 5 minutos.

30

La etapa a4) comprende aislar los nanocompuestos de carbono que presentan en su superficie nanopartículas de compuestos inorgánicos cuya permitividad relativa es superior a 15. Dicha etapa puede realizarse mediante cualquier medio convencional conocido por el experto en la materia para separar una fase sólida de una fase líquida, tal como filtración,
35 decantación, centrifugación, evaporación del disolvente o incluso mediante el uso de un imán si la fase sólida presenta propiedades magnéticas.

Opcionalmente, los nanocompuestos de carbono que presentan en su superficie nanopartículas de compuestos inorgánicos cuya permitividad relativa es superior a 15 obtenidos tras la etapa a4) pueden someterse a una etapa de secado, como por ejemplo
5 secado a presión reducida.

En otro aspecto, la presente invención se relaciona con un material compuesto obtenible según el procedimiento definido anteriormente.

10 Dispositivos y usos

Las propiedades de apantallamiento electromagnético de frecuencias comprendidas en el rango de 7 GHz a 20 GHz, preferiblemente las bandas X (7-12,5 GHz) y K_u (12-18 GHz) del radar, más preferiblemente la banda K_u, de los materiales compuestos de la presente
15 invención permite fabricar dispositivos que comprendan dichos materiales, preferiblemente en forma de recubrimiento de dichos dispositivos, para así minimizar perturbaciones electromagnéticas producidas por dichos dispositivos o radiaciones electromagnéticas externas que pueden afectar a dichos dispositivos.

20 El “apantallamiento electromagnético” es la atenuación de un campo electromagnético y se expresa generalmente en decibelios (dB). Preferiblemente, el apantallamiento electromagnético, es una atenuación de al menos 2 dB, más preferiblemente de al menos 5 dB, aún más preferiblemente de al menos 7 dB, lo más preferido de al menos 10 dB, para frecuencias electromagnéticas comprendidas en el rango de 10 a 20 GHz, preferiblemente
25 entre 10 GHz y 18 GHz, más preferiblemente entre 12 GHz y 18 GHz.

El apantallamiento electromagnético puede cuantificarse como la suma de las contribuciones de los tres mecanismos de apantallamiento: reflexión, absorción y reflexión múltiple, según la ecuación (1):

30
$$SE_T = 20 \log \frac{\eta_0}{4\eta_s} + 20 \log \left(\exp \left(\frac{2d}{\delta} \right) \right) + 20 \log \left(1 - \exp \left(\frac{2d}{\delta} \right) \right) \quad (1)$$

en donde

η_0 y η_s son las impedancias intrínsecas del aire y del material;
 d es el espesor de la muestra; y

δ es el espesor de la piel del material, que depende de la frecuencia (f), la permitividad magnética (μ) y de la conductividad (σ) según $\delta = (\pi f \mu \sigma)^{-1/2}$.

El tercer término de la ecuación (1) puede despreciarse cuando el espesor del material es considerablemente mayor que el espesor de la piel del material. Bajo estas condiciones, y según Al-Saleh y Sundararaj [Al-Saleh, M.H. y Sundararaj U., *Carbon* 2009, 47, 1738-1746] la ecuación (1) puede reescribirse en función de la conductividad (σ) y la permitividad (μ) tal como se muestra en la ecuación (2):

$$SE_T = SE_R + SE_A = \left(39,5 + 10 \log \frac{\sigma}{2\pi f \mu} \right) + (8,7d \sqrt{\pi f \mu \sigma}) \quad (2)$$

10

En otro aspecto, la invención se relaciona con un dispositivo que comprende un material compuesto según se ha definido anteriormente, preferiblemente, el dispositivo comprende el material compuesto según la presente invención en forma de un recubrimiento.

15 En una realización preferida, el dispositivo se selecciona de dispositivos electrónicos tales como aparatos médicos o cualquier aparato sensible a radiaciones, equipos de comunicaciones, satélites; instalaciones y edificios; y vehículos, tales como aviones, barcos, vehículos terrestres.

20 Debido a las excelentes propiedades mecánicas y ligereza del material compuesto de la presente invención, que derivan de las propiedades mecánicas y ligereza del polímero termoestable comprendido en dicho material compuesto y además dichos materiales compuestos presentan bajas pérdidas por reflexión y altas pérdidas por absorción, los hace adecuados para fabricar dispositivos para el camuflaje al radar tales como dispositivos electrónicos y vehículos.

25

En otro aspecto, la presente invención se relaciona con el uso de un material compuesto según se ha definido en el presente documento en la absorción de radiación electromagnética (apantallamiento electromagnético) de frecuencias comprendidas en el rango de 7 GHz a 20 GHz, preferiblemente entre 10 GHz y 18 GHz, más preferiblemente entre 12 GHz y 18 GHz, tal como se ha definido anteriormente.

30

Ejemplos

Equipos y métodos

Para la observación por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se ha empleado un equipo Philips Tecnai 20 que opera a 200 kV.

- 5 Para la caracterización de la estructura cristalina de los sólidos preparados se ha empleado un difractómetro de rayos X Panalytical X'pert Pro operando con radiación Cu K α (λ = 0,15406 nm).

- 10 La conductividad eléctrica DC se ha evaluado con el dispositivo HP 34401A con 100 $\mu\Omega$ de resolución y 10 G Ω de límite superior; las medidas se han realizado en la configuración de cuatro hilos para obviar la resistencia de los hilos.

- 15 El apantallamiento se ha evaluado con un Analizador de redes de dos puertos Agilent ENA Network Analyzer (E5071) en el rango 1 a 18 GHz utilizando una línea de transmisión coaxial Agilent de 7 mm adaptada al analizador de redes.

Ejemplo 1. Preparación de nanopartículas de Fe₃O₄.

- 20 En un experimento típico [González M, Martín-Fabiani I, Baselga J, Pozuelo J, Magnetic composites based on hydrogenated epoxy resin, Mat Chem Phys. 2012;132(2-3):618-624] se disolvieron 14,5 g de FeCl₃·6H₂O y 5,37g de FeCl₂·4H₂O en 300 mL de agua desionizada en un matraz de fondo redondo colocado en un baño de ultrasonidos con agitación mecánica a una temperatura entre 70-80 °C. Posteriormente se añadieron 25 mL de una disolución de NH₄OH al 25%. Después de pocos segundos el color de la disolución cambió a negro (color típico de la magnetita) y se añadieron 10 mL de ácido oleico. La suspensión se mantuvo a una agitación mayor de 700 rpm durante 2 horas. El fino precipitado de magnetita se separó de la disolución usando un imán y después de varios lavados con agua caliente desionizada y acetona para eliminar tanto las sales metálicas que no hubieran reaccionado como el exceso de ácido oleico, el precipitado se secó a vacío, a 100 °C durante 24 horas.

30 Ejemplo 2. Modificación superficial de CNF con nanopartículas de Fe₃O₄.

- Las nanofibras decoradas con nanopartículas de magnetita (CNF:Mag) se pueden preparar por incorporación directa de las nanopartículas recubiertas con ácido oleico. En un experimento típico se prepara una dispersión de nanofibras de carbono mezclando 3 gramos de nanofibras comerciales (suministradas por la firma Antolín) y 100 mL de heptano y otra de nanopartículas de magnetita mezclando 3 gramos de magnetita en 100 mL de heptano, por sonicación y agitación mecánica. Las dos dispersiones fueron mezcladas y sonicadas 10

minutos para conseguir la adsorción de la magnetita sobre la superficie de las CNF con una relación en peso 1:1. Las nanofibras modificadas fueron eliminadas de la dispersión por medio de un imán y lavadas 10 veces hasta que el sobrenadante quedó trasparente, lo cual indicaba que toda la magnetita presente se encontraba adsorbida en las CNF. El precipitado
5 fue secado a vacío a temperatura ambiente durante 1 hora.

Ejemplo 3. Preparación de los materiales compuestos.

En el siguiente ejemplo se describe la preparación de 1 gramo de material compuesto conteniendo un 20 % en peso de nanocompuestos de carbono decorados con nanopartículas de magnetita. Se pesan 0,604 gramos de resina epoxi hidrogenada (derivado
10 hidrogenado del diglicidil éter del bisfenol-A, HDGEBA, con peso equivalente de $210 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y suministrado por CVC Specialty Chemicals, USA), se colocan en un vial junto con 10 mL de tetrahidrofurano y se añaden 0,2 gramos de nanofibras decoradas con nanopartículas de magnetita preparadas según el ejemplo 2. El vial se sónica durante cinco minutos y a
15 continuación se agita con un agitador magnético hasta conseguir una dispersión estable. Se elimina el disolvente a vacío y a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. A continuación se añaden 0,196 gramos de m-xililendiamina, agente de curado, y se agita rápidamente. El vial se coloca en un horno a 90°C durante una hora para curar la resina y se post-cura a 130°C durante otra hora para conseguir una conversión completa.

20 También se prepararon materiales compuestos conteniendo magnetita y nanofibras de carbono sin decorar. El procedimiento fue el mismo que el descrito más arriba, aunque variando las cantidades de nanoaditivo según el porcentaje que se deseara. Por ejemplo, para preparar 1 gramo de material compuesto con 10% de magnetita, se pesan 0,679
25 gramos de resina epoxi hidrogenada (derivado hidrogenado del diglicidil éter del bisfenol-A, HDGEBA, con peso equivalente de $210 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y suministrado por CVC Specialty Chemicals, USA); se colocan en un vial junto con 10 mL de tetrahidrofurano y se añaden 0,1 gramos de nanopartículas de magnetita preparadas según el ejemplo 2. El vial se sónica durante cinco minutos y a continuación se agita con un agitador magnético hasta conseguir
30 una dispersión estable. Se elimina el disolvente a vacío y a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. A continuación se añaden 0,221 gramos de m-xililendiamina, agente de curado, y se agita rápidamente. El vial se coloca en un horno a 90°C durante una hora para curar la resina y se post-cura a 130°C durante otra hora para conseguir una conversión completa. Para preparar 1 gramo de material compuesto con 10 % de nanofibras, se pesan 0,679 gramos de resina epoxi
35 hidrogenada (derivado hidrogenado del diglicidil éter del bisfenol-A, HDGEBA, con peso equivalente de $210 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y suministrado por CVC Specialty Chemicals, USA); se colocan

en un vial junto con 10 mL de tetrahidrofurano y se añaden 0,1 gramos de nanofibras de carbono preparadas según el ejemplo 2. El vial se sónica durante cinco minutos y a continuación se agita con un agitador magnético hasta conseguir una dispersión estable. Se elimina el disolvente a vacío y a 80 °C. A continuación se añaden 0,221 gramos de mililendiamina, agente de curado, y se agita rápidamente. El vial se coloca en un horno a 90°C durante una hora para curar la resina y se post-cura a 130°C durante otra hora para conseguir una conversión completa.

A los materiales compuestos conteniendo solamente magnetita se les denominó Mag. A los que sólo contenían nanofibras, CNF y a los que contenían nanofibras decoradas con magnetita, CNF:Mag.

Ejemplo 4. Estudio de las propiedades estructurales de los materiales compuestos.

El tamaño de las nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (XRD) y medidas magnéticas obteniendo valores de: 9,4, 9,4 y 9,3 nm respectivamente. Se confirmó por ciclos de histéresis a 2 y 300 K el comportamiento superparamagnético de las partículas y se obtuvo una temperatura de bloqueo de dicho comportamiento de 110 K.

Las imágenes de las nanofibras de carbono sin decorar y decoradas con magnetita se muestran en la Figura 1. Las nanofibras originales muestran una distribución de tamaños y grosores ancha. Las imágenes de nanofibras decoradas confirman que se mantiene constante el tamaño de 9,4 nm de diámetro de las partículas adsorbidas en la superficie de las fibras con un recubrimiento que no es uniforme a lo largo de las fibras.

Los difractogramas de Rayos-X realizados sobre los materiales preparados confirman la estructura cristalina original de las nanopartículas sintetizadas y de las nanofibras originales. La figura 2(b) muestra dos picos intensos con ángulos de difracción de 26,1 y 44,25 que corresponden a los planos (0 0 2) y (1 0 1) de la estructura de grafito hexagonal. Estos picos no se modifican en las nanofibras decoradas con magnetita (Figura 2c). Las nanopartículas de magnetita muestran la típica estructura tipo espinela con ángulos de difracción de 30,2, 35,6, 43,5, 53,8, 57,4 y 63,0 (Figura 2a) que se pueden atribuir a los planos (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) y (4 4 0) de una estructura tipo espinela. No se observaron otras fases, como hematita en las señales de difracción, lo que indica que el proceso experimental en la incorporación de las nanopartículas no tiene ningún efecto apreciable sobre la estructura cristalina.

Ejemplo 5. Estudio de la conductividad eléctrica DC de los materiales compuestos.

Los resultados de las medidas de conductividad eléctrica en continua de los materiales CNF y CNF:Mag se muestran en la Figura 3.

5

La conductividad de la resina epoxi se encuentra por debajo del límite de detección del instrumento usado en estas medidas, y su valor corresponde al de un material aislante ($\sigma_e \approx 10^{-15}$ S/m). Los valores obtenidos para los materiales compuestos con fibras decoradas y sin decorar son mayores y aumentan con la concentración de CNF entre valores de 10^{-6} (típicos de un material aislante) a 0,3 S/m (típico de semiconductores) para 1% y 10% en peso de nanoaditivo respectivamente aunque para los compuestos CNF:Mag los valores son un orden de magnitud menores que para las CNF. Los altos valores obtenidos para la composición del 1% en todos los casos indican que para estas fibras se ha llegado al límite de percolación en estos sistemas.

10

15

El hecho de que ambos tipos de carga, CNF y CNF decoradas presenten un límite de percolación muy similar indica que la magnetita absorbida no interfiere apreciablemente en el proceso de dispersión de carga.

20

25

30

La similar conductividad que presentan sistemas desordenados de polímeros y conductores ha sido explicada según la teoría de efecto túnel [Connor MT, Roy S, Ezquerra TA, Baltá Calleja FJ, Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites, Phys Rev B 1998;57(4):2286-2294; Sheng P, Sichel EK, Gittleman JI, Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Carbon-Polyvinylchloride Composites, Phys Rev Lett 1978;40(18):1197-1200; Sheng P, Fluctuation-induced tunnelling conduction in disordered materials, Phys Rev B 1980;21(6):2180-2195]. En este marco teórico, la conductividad eléctrica está dominada por la transferencia electrónica a través de espacios aislantes entre las nanofibras conductoras o clústeres. La teoría predice que $\log \sigma \propto -d$ si donde d representa la separación entre nanofibras. Según el trabajo de Connor y colaboradores [Connor MT, Roy S, Ezquerra TA, Baltá Calleja FJ, Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites, Phys Rev B 1998;57(4):2286-2294], la separación entre fibras debe ser proporcional a $\phi^{-1/3}$; como consecuencia, $\log \sigma$ debe variar linealmente con $\phi^{-1/3}$, como se muestra en la Figura 4. La tendencia lineal observada en esta figura sugiere que el mecanismo por efecto túnel puede ser predominante y que la separación entre fibras es similar en todos los materiales.

Adicionalmente, el menor valor de la ordenada en el origen observado para los compuestos CNF:Mag sugiere que en estos materiales, el área de contacto entre fibras debe ser menor. Por tanto, el recubrimiento de ácido oleico sobre las partículas de magnetita absorbida no modifica las CNF pero si reduce la fracción de superficie de contacto entre ellas o entre clústeres.

Ejemplo 6. Estudio de permitividad dieléctrica y de la permeabilidad magnética de los materiales compuestos.

La interacción de un material con un campo electromagnético puede ser analizada en términos de permitividad (ϵ) y permeabilidad (μ), reflejando las interacciones del material con las partes eléctrica y magnética del campo electromagnético respectivamente. Estas magnitudes están descritas por un componente imaginario (ϵ'' o μ'') que refleja la pérdida de energía y un componente real (ϵ' o μ') que da información sobre la energía almacenada. La relación entre estos componentes es el factor de pérdidas ($\tan \epsilon$ o $\tan \mu$). Los valores de la permeabilidad magnética de los compuestos están muy próximos a uno en todos los casos, lo que indica que el efecto de las CNF sobre el material debe ser atribuido a las interacciones con la parte eléctrica del campo.

La componente real de la permitividad (ϵ') y la tangente de pérdidas dieléctricas ($\tan \epsilon$) para los compuestos que contienen diferentes cantidades de magnetita se presentan en la Figura 5 en función de la frecuencia. Es posible observar una ligera tendencia decreciente y que la permitividad presenta varios máximos. Aunque el comportamiento de polímeros epoxídicos ha sido escasamente estudiado en la literatura en el intervalo de los GHz [Marand E, Baker KR, Graybeal JD, Comparison of reaction mechanisms of epoxy resins undergoing thermal and microwave cure from in situ measurements of microwave dielectric properties and infrared spectroscopy, *Macromolecules* 1992;25(8):2243-2252; Mijovic J, Fishbain A, Wijaya J, Mechanistic modelling of epoxy-amine kinetics. 2. Comparison of kinetics in thermal and microwave fields, *Macromolecules* 1992;25(2):986-989; Mijovic J, Han Y, Sun M, Pejanovic S, Networks Undergoing Chemical Cross-Linking. Epoxy/Amine-Terminated Linear and Star PPO Formulations, *Macromolecules* 2003;36(12):4589-4602; Fitz BD, Mijovic J, Segmental Dynamics and Density Fluctuations in Polymer Networks during Chemical Vitrification, *Macromolecules* 1999;32(12):4134-4140], no se han encontrado relajaciones en esta zona de frecuencias. Los máximos se deben a artefactos del sistema de medida.

El efecto de la cantidad de nanopartículas magnéticas en las propiedades dieléctricas es pequeño: solo se observa un ligero incremento en ϵ' con la concentración de magnetita (de \approx

3 para el epoxi a $\approx 3,4$ para el material compuesto con un 10% de magnetita, el cual corresponde a una fracción en volumen de 5,1%) mientras que la tangente de pérdidas permanece constante y próxima a cero (0-0,04) para todas las composiciones y frecuencias, indicando que las pérdidas son despreciables. Este resultado refleja una débil interacción con el campo eléctrico y entre dipolos eléctricos de las nanopartículas que puede ser atribuido a la baja conectividad entre partículas con una fracción en volumen de tan solo el 5%. Este resultado está de acuerdo con el trabajo de Ali-zade [Ali-zade RA, Permittivity of Nanocomposites Based on Magnetite Nanoparticles and Polymer Matrices (Collagen and Polystyrene), Russian Journal of Physical Chemistry A 2010;84(9):1570-1575] que muestra que para fracciones en volumen menores del 3%, para partículas de magnetita con tamaño similar al usado en este trabajo, las interacciones entre dipolos de las nanopartículas puede ser despreciable. Es importante notar que el límite de percolación reportado para partículas esféricas de ≈ 10 nm de diámetro es alrededor del 16% en volumen [Balberg I, Recent developments in continuum percolation, Phil Mag Part B 1987;56 (6):991-1003; Balberg I, Anderson CH, Alexander S, Wagner N, Excluded volume and the onset of percolation" Phys Rev B 1984;30(7):3933; Miller MA. On structural correlations in the percolation of hard-core particles, J Chem Phys 2009;131(6):2009], que es superior al máximo usado en este trabajo (5%). Por tanto, la permitividad efectiva de estos compuestos epoxi/magnetita debe cumplir una simple ley de mezclas. Dentro de las diferentes ecuaciones que se han propuesto para determinar la permitividad en sistemas donde las partículas no interactúan por estar por debajo del límite de percolación, nosotros hemos seleccionado la ecuación de Cummings [Prasad A, Prasad K, Effective permittivity of random composite media: A comparative study, Physica B : Condensed Matter 2007;396(1-2):132-137] debido a su simplicidad: $\log \epsilon_{eff} = \sum \phi_i \log \epsilon_i$, donde ϕ_i y ϵ_i son las fracciones en volumen y la permitividad del componente i . Usando esta ecuación, hemos determinado la permitividad de la magnetita con resultado de $37,8 \pm 3,1$ en el intervalo de frecuencias $3,6 \cdot 10^8 - 1,7 \cdot 10^{10}$ Hz, que está completamente de acuerdo con los valores reportados en intervalos más estrechos de frecuencias [Fannin PC, Marin CN, Malaescu I, Stefu N, Microwave dielectric properties of magnetite colloidal particles in magnetic fluids, J Phys Condens Matter 2007;19:036104].

30

Ejemplo 7. Estudio de la permitividad dieléctrica y la conductividad AC de los materiales compuestos.

Cuando se analizan compuestos que contienen CNF o CNF:Mag se observa una fuerte dependencia de la permitividad ϵ' y de la conductividad (calculada como $\sigma = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''$) con la cantidad de nanopartículas y con la frecuencia; y los valores son mucho mayores que los

35

obtenidos en los sistemas Epoxi/Magnetita. Los resultados se presentan en la Figura 6 en forma de una representación doble logarítmica.

La conductividad de CNFs está típicamente por debajo de 10^3 S/m [B. Li, G. Sui, W-H. Zhong, Single Negative Metamaterials in Unstructured Polymer Nanocomposites Toward Selectable and Controllable Negative Permittivity, *Adv. Mater.* 2009; 21:4176–4180; G. Sui B. Li G. Bratzel, L. Baker, W-H. Zhong, X-P. Yang, Carbon nanofiber/polyetherimide composite membranes with special dielectric properties, *Soft Matter*, 2009; 5:3593–3598] y la permitividad se toma, habitualmente entre 12 y 15 debido a la similitud estructural con el grafito. Como se esperaba, los valores calculados de la permitividad, suponiendo una simple relación de mezclas para partículas que no interactúan entre si son sistemáticamente menores que los datos experimentales y las diferencias entre ellas aumenta con la frecuencia; esto es una clara indicación de una fuerte interacción entre partículas debido a su conectividad pues todos los sistemas estudiados están por encima del límite de percolación.

La dependencia de la conductividad con la frecuencia, se suele explicar por la teoría de percolación en estructuras fractales [Connor MT, Roy S, Ezquerro TA, Baltá Calleja FJ, Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites, *Phys Rev B* 1998;57(4):2286-2294; Stauffer D. *Introduction to Percolation Theory*. Taylor & Francis, London, 1987, p. 89] la cual considera que $\sigma \sim f^x$ y $\epsilon \sim f^{-y}$, donde los exponentes cumplen la relación $x + y = 1$ [R.B. Laibowitz, Y. Gefen, Dynamic scaling near the percolation threshold in thin Au films, *Phys Rev Lett* 1984;53(4):380-383; Y. Gefen, A. Aharony, S. Alexander, Anomalous diffusion on percolating clusters, *Phys Rev Lett* 1983;50(1):77-80]. La representación lineal de la porción inicial de la Figura 6 (a y b) genera unos valores promedio en los sistemas con CNF y CNF:Mag de: $x = 0,81 \pm 0,09$ y de: $y = 0,12 \pm 0,06$, lo cual está de acuerdo con la teoría. Por otro lado, en la figura se puede observar claramente que las pendientes de la permitividad aumentan sistemáticamente con la composición, mientras que permanecen relativamente constantes para la conductividad.

Cuando se comparan los compuestos de CNF con los de CNF:Mag nos encontramos que con bajas cargas, CNF presenta mayor conductividad que CNF:Mag, que están de acuerdo con las medidas estáticas presentadas previamente. Pero para altas cantidades de carga (10% en peso) y menores frecuencias ($3,6 \cdot 10^8$ Hz), la conductividad DC y AC de CNF:Mag son muy similares dentro del error experimental (0,12 - 0,2 S/m), indicando que para estos sistemas, la frecuencia crítica, la menor frecuencia para la cual la conductividad es

independiente de la frecuencia, puede estar cercana al límite de medida del Analizador de redes.

Ejemplo 8. Estudio del apantallamiento electromagnético de los materiales compuestos.

5

Las contribuciones a la eficiencia de apantallamiento electromagnético se determinaron a partir de los parámetros de Scattering medidos con un Analizador de Redes, usando las ecuaciones siguientes

$$SE_T = 10 \log \frac{P_I}{P_T} = 10 \log \frac{1}{|S_{21}|^2}$$

10 $SE_R = 10 \log \frac{P_I}{P_I - P_R} = 10 \log \frac{1}{1 - |S_{11}|^2}$

$$SE_A = 10 \log \frac{P_I - P_R}{P_T} = 10 \log \frac{1 - |S_{11}|^2}{|S_{21}|^2}$$

$|S_{11}|^2$ y $|S_{21}|^2$, son los parámetros de scattering; P_T y P_R son las potencias transmitidas y reflejadas cuando el material se irradia con una potencia incidente P_I .

15 El apantallamiento total, SE, el debido a la absorción, SE_A , y el debido a la reflexión, SE_R , para el compuesto con mayores cantidades de carga, CNF 10% y CNF:Mag 20%, se muestran en las Figuras 7 y 8.

20 La característica más importante de las Figuras 7 y 8 es que a partir de 3-4 GHz, la principal contribución al apantallamiento de interferencias electromagnéticas es la absorción, mientras que la reflexión se mantiene muy baja. La contribución debida a la absorción aumenta con la frecuencia hasta los 18 dB y 12 dB para compuestos con y sin magnetita respectivamente. La componente debida a la reflexión muestra el comportamiento opuesto, aparece un máximo debido a la reflexión en el segundo plano de la muestra. El máximo observado en las pérdidas por reflexión y su posición depende fuertemente de la anchura de

25 la muestra, pero también de la composición del material. Sin embargo, los valores de reflexión máximos son bajos, y esto está relacionado con las altas pérdidas de absorción en el interior del material.

30 Cuando se compara el efecto de los diferentes nanoaditivos mostrados en las Figuras 7 y 8 se puede observar que materiales compuestos con un 10% en peso de nanopartículas de

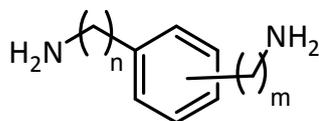
magnetita muestran un bajo apantallamiento (≈ 1 dB). Los materiales compuestos con un 10% en peso de CNF muestran un considerable aumento del apantallamiento, en torno a un orden de magnitud. Cuando es usado CNF:Mag como refuerzo se observa un efecto sinérgico en el apantallamiento: la combinación de un 10% de magnetita con un 10% de CNF aumentan el apantallamiento un 40% comparado con los compuestos con un 10% de CNF, donde la componente debida a la absorción toma la mayor relevancia. Este comportamiento se muestra claramente en la Figura 9, donde se representa un coeficiente de absorción independiente del espesor de la muestra para todos los materiales. El coeficiente de absorción aumenta con la cantidad de CNF en el compuesto y la incorporación de nanopartículas magnéticas tiene una influencia importante, sobre todo para contenidos altos. Cuando el contenido de CNF:Mag es bajo (1-2,5%), se observaron pequeñas diferencias con la absorción de los materiales compuestos únicamente con CNF, pero mayores contenidos muestran ese efecto sinérgico que hace que el coeficiente de absorción aumente entre 2 y 4 dB/cm

15

La Figura 10 muestra la fracción de pérdidas promedio debidas a la reflexión (SE_R/SE_T) en las diferentes bandas de radar para las composiciones con mayor cantidad de carga. Esta fracción (SE_R/SE_T) indica que en las bandas de baja frecuencia de radar (bandas L y S) las pérdidas debidas a la reflexión son considerablemente más importantes. Sin embargo, para las bandas de mayores frecuencias (C, X y Ku), esta relación es considerablemente menor, por lo tanto la mayor parte de la radiación incidente se elimina por absorción. Este mecanismo de apantallamiento hace de estos nanocompuestos altamente eficientes para su uso en aplicaciones donde se precise un gran apantallamiento por absorción y a su vez un bajo efecto de reflexión.

25

7. Material compuesto según la reivindicación 6, en donde el agente de curado es una arilalquildiamina de fórmula (II):



(II)

- 5 en donde n y m se seleccionan independientemente de 1, 2 y 3.
8. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto inorgánico se selecciona de dióxido de titanio, titanato de bario, niobato de sodio y bario, niobato de titanio y bario, wolframato de bario, zirconato de bario, molibdato de calcio, nitrato de calcio, niobato de cobalto, óxido ferrosférico, niobato de estroncio y potasio, tantalato niobato de potasio, tantalato de potasio, niobato de litio, tantalato de litio, niobato de magnesio, titanato de magnesio, tungstato de magnesio, niobato de manganeso, dióxido de manganeso, niobato de sodio, niobato de níquel, wolframato de plomo y cobalto, niobato de plomo y magnesio, molibdato de plomo, niobato de plomo, óxido de plomo, titanato de plomo, wolframato de plomo, zirconato de plomo, nitrato de rubidio, molibdato de estroncio, niobato de estroncio, titanato de estroncio, wolframato de estroncio y trióxido de wolframio.
- 10
- 15
9. Material compuesto según la reivindicación 8, en donde el compuesto inorgánico es óxido ferrosférico.
- 20
10. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los nanocompuestos de carbono son nanofibras de carbono.
- 25
11. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la proporción de nanocompuestos de carbono respecto a nanopartículas de compuestos inorgánicos está comprendida entre 20:80 en peso y 80:20 en peso.
- 30
12. Material compuesto según la reivindicación 11, en donde la proporción de nanocompuestos de carbono respecto a nanopartículas de compuestos inorgánicos está comprendida entre 40:60 en peso y 60:40 en peso.

13. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el peso de nanocompuestos de carbono y nanopartículas de compuestos inorgánicos representa entre el 0,5% y el 30% del peso total del material compuesto.

5 14. Material compuesto según la reivindicación 13, en donde el peso de nanocompuestos de carbono y nanopartículas de compuestos inorgánicos representa entre el 0,5% y el 15% del peso total del material compuesto.

10 15. Procedimiento de obtención del material compuesto según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende:

a) proveer los nanocompuestos de carbono que presentan en su superficie nanopartículas de compuestos inorgánicos cuya permitividad relativa es superior a 15;

15 b) proveer el prepolímero que constituye el polímero termoestable según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores;

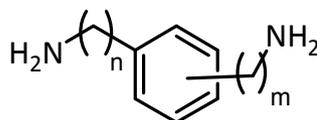
c) proveer un agente de curado;

d) mezclar los nanocompuestos de carbono de la etapa a), el prepolímero de la etapa b), y el agente de curado de la etapa c); y

e) curar la mezcla de la etapa d).

20 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en donde el prepolímero de la etapa b) es una prepolímero de resina epoxi y el agente de curado de la etapa c) se selecciona de alquilpoliaminas, arilalquilpoliaminas, arilpoliaminas anhídridos cíclicos, alquilpolioles, arilalquilpolioles, arilpolioles, alquilpolitioles, arilalquilpolitioles y arilpolioles.

25 17. Procedimiento según la reivindicación 16, en donde el agente de curado de la etapa c) es una arilalquildiamina de fórmula (II):



(II)

30 en donde n y m se seleccionan independientemente de 1, 2 y 3.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en donde la etapa a) comprende:

a1) proveer una dispersión de los nanocompuestos de carbono en un disolvente;

- a2) proveer una dispersión de las nanopartículas de compuestos inorgánicos cuya permitividad relativa es superior a 15 en un disolvente;
 - a3) mezclar las dispersiones de la etapa a) y de la etapa b);
 - a4) aislar los nanocompuestos de carbono que presentan en su superficie nanopartículas de compuestos inorgánicos cuya permitividad relativa es superior a 15.
19. Material compuesto obtenible según el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18.
20. Dispositivo que comprende un material compuesto según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 y 19.
21. Dispositivo según la reivindicación 20, en donde dicho dispositivo se selecciona de dispositivos electrónicos, vehículos, instalaciones y edificios.
22. Uso de un material compuesto según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 y 19 en la absorción de radiación electromagnética de frecuencias comprendidas en el rango de 7 GHz a 20 GHz.

.....

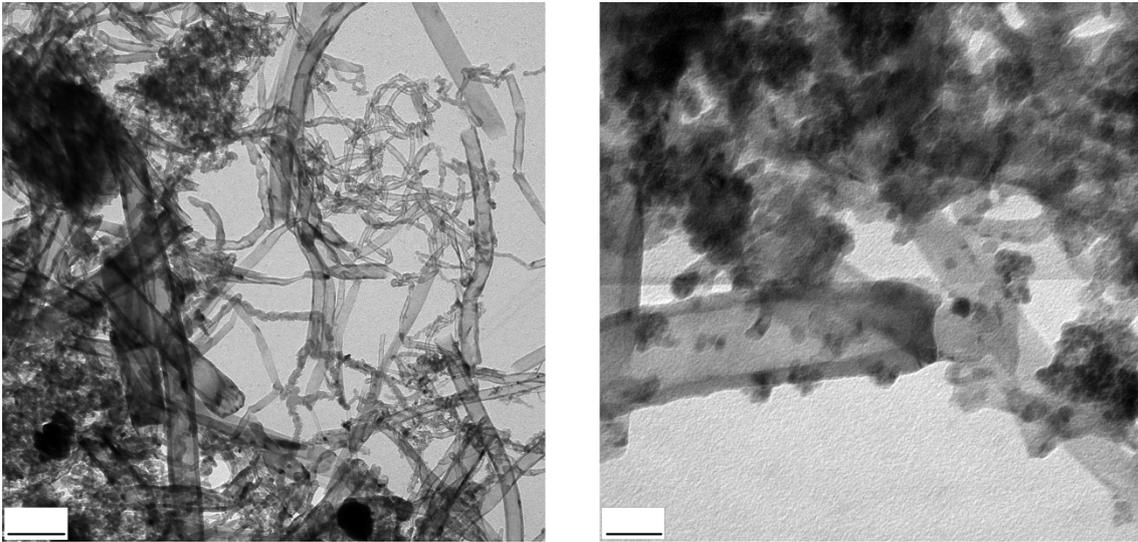


FIG. 1

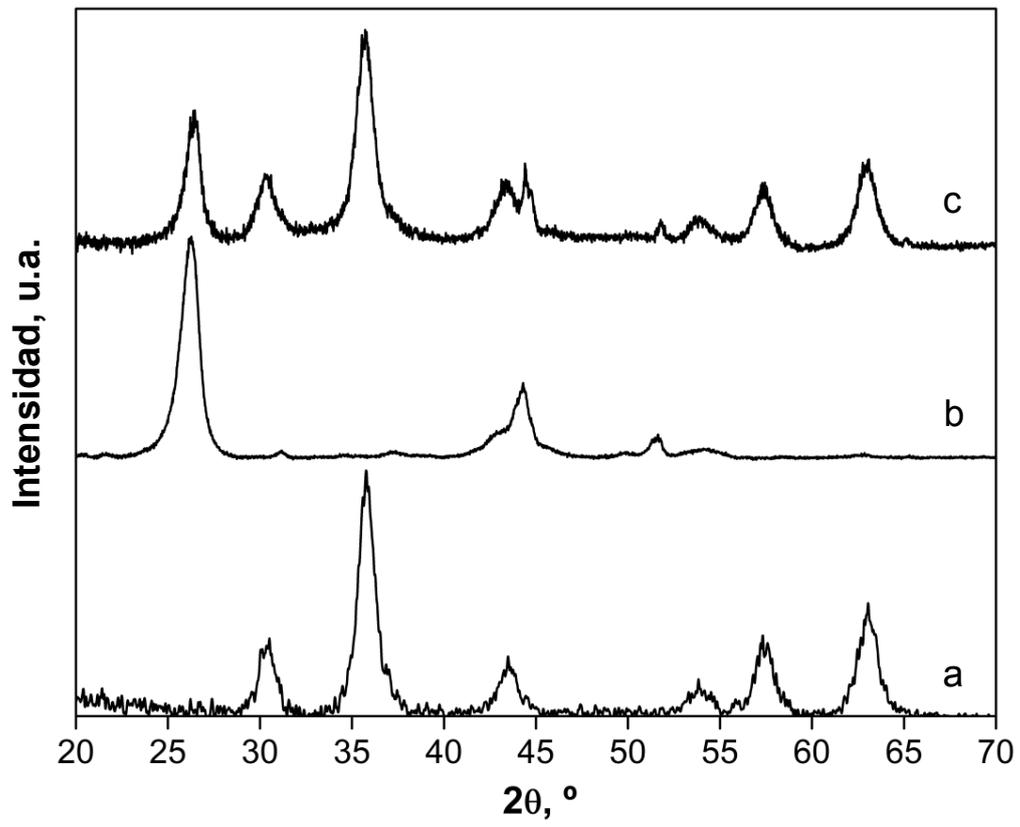


FIG. 2

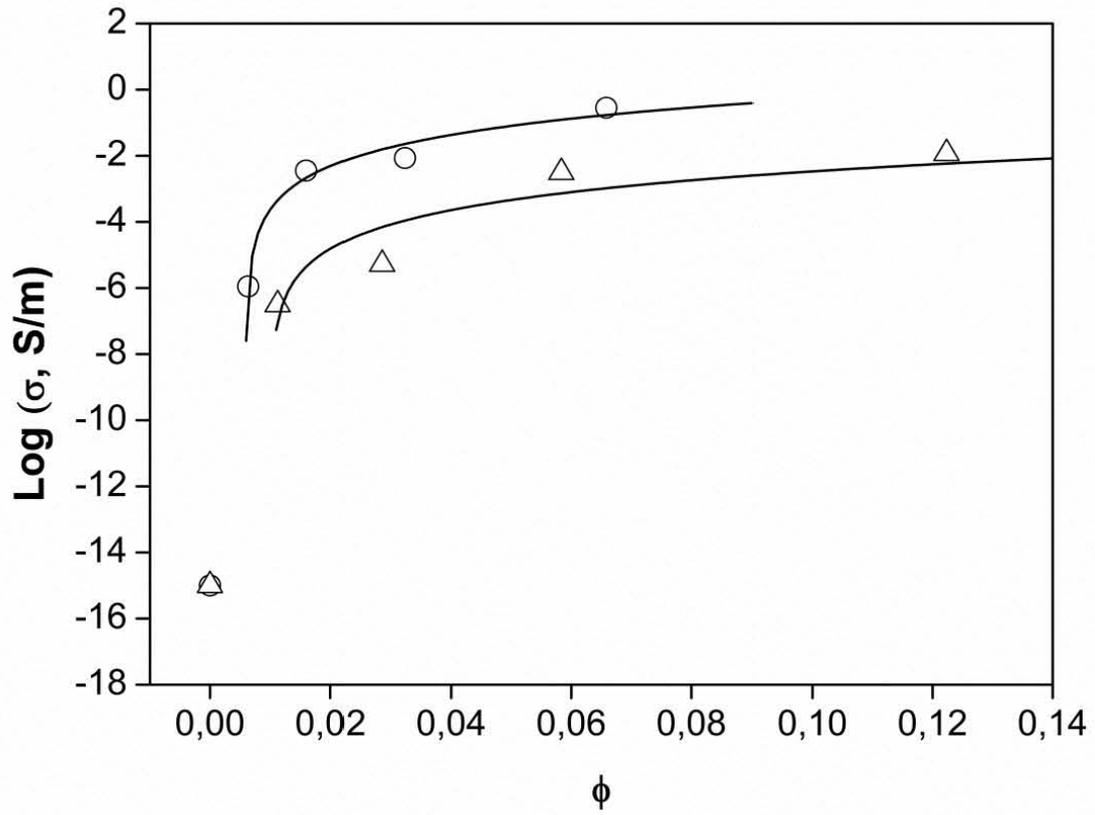


FIG. 3

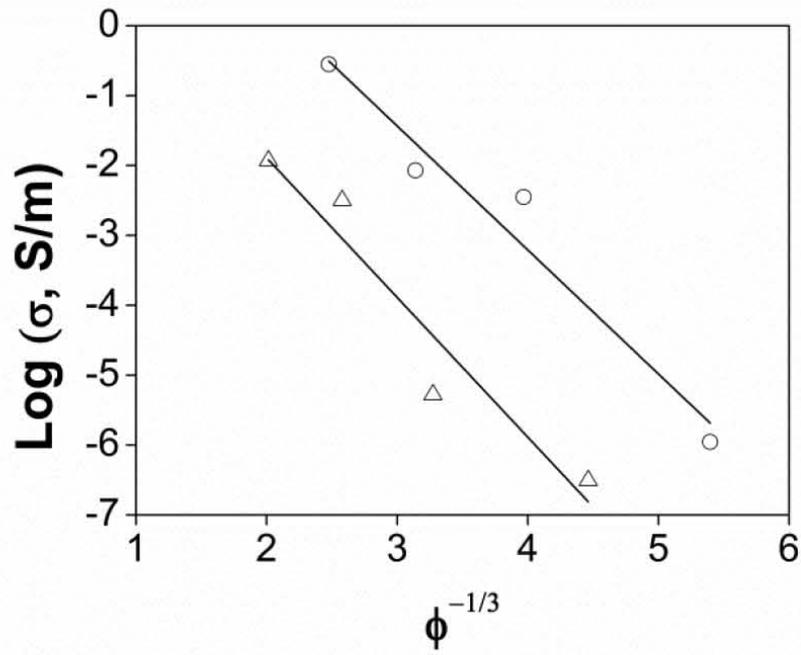


FIG. 4

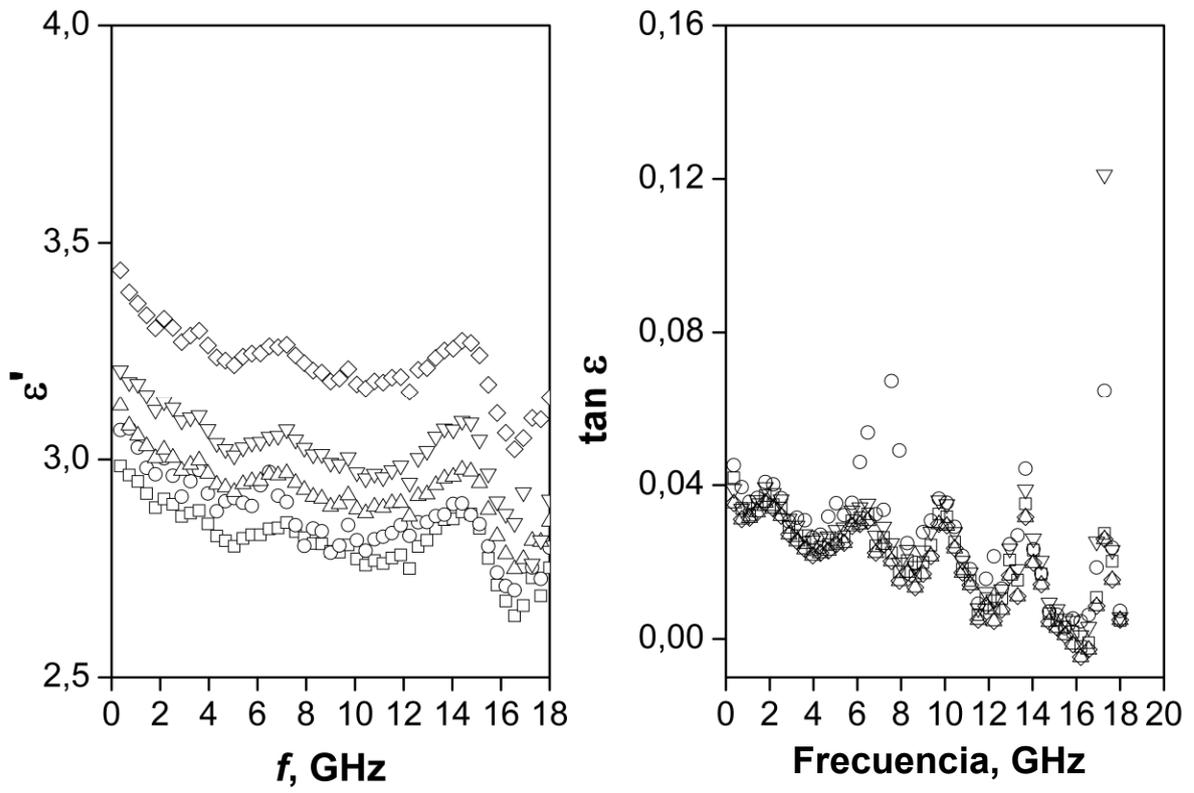


FIG. 5

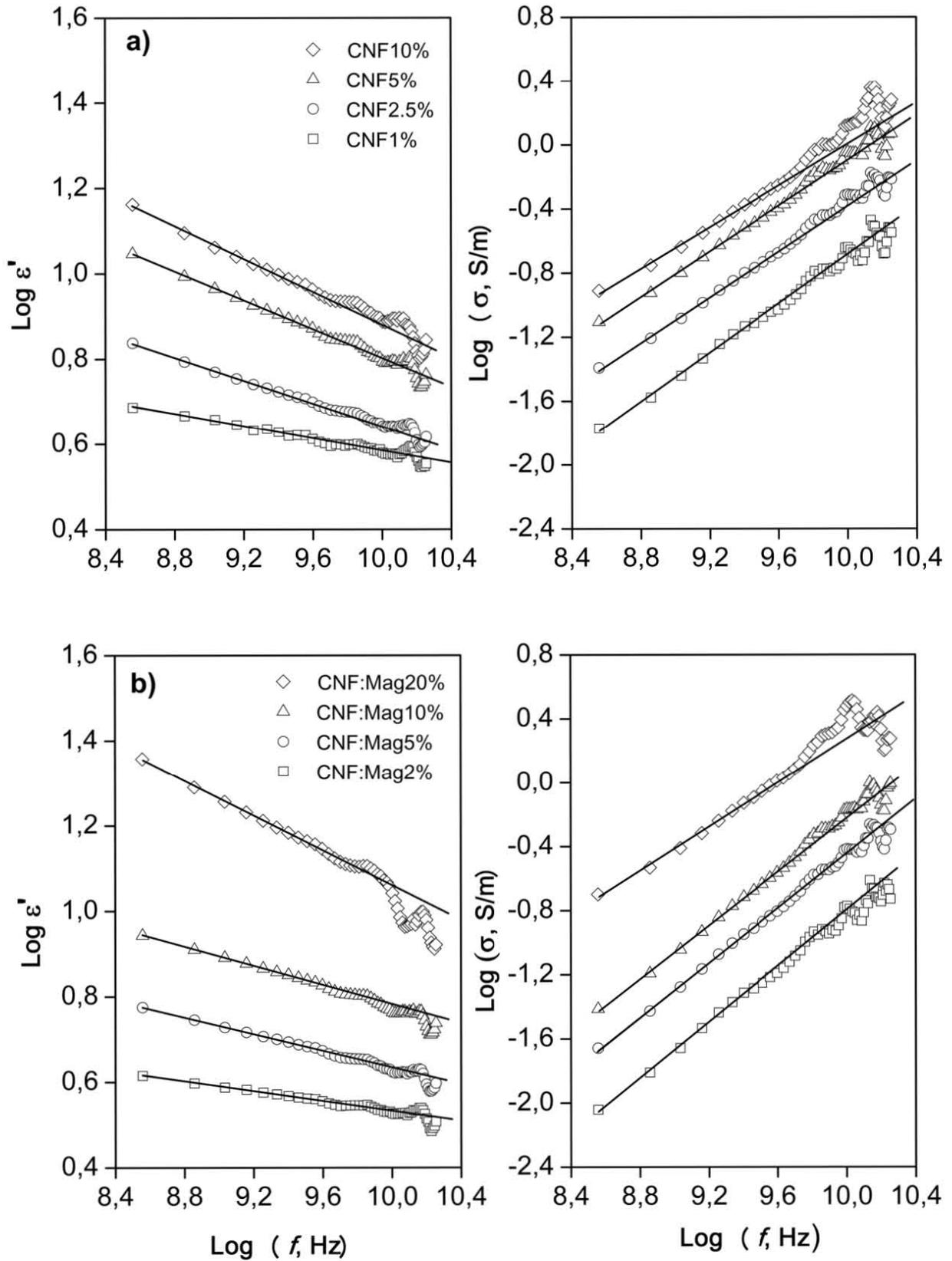


FIG. 6

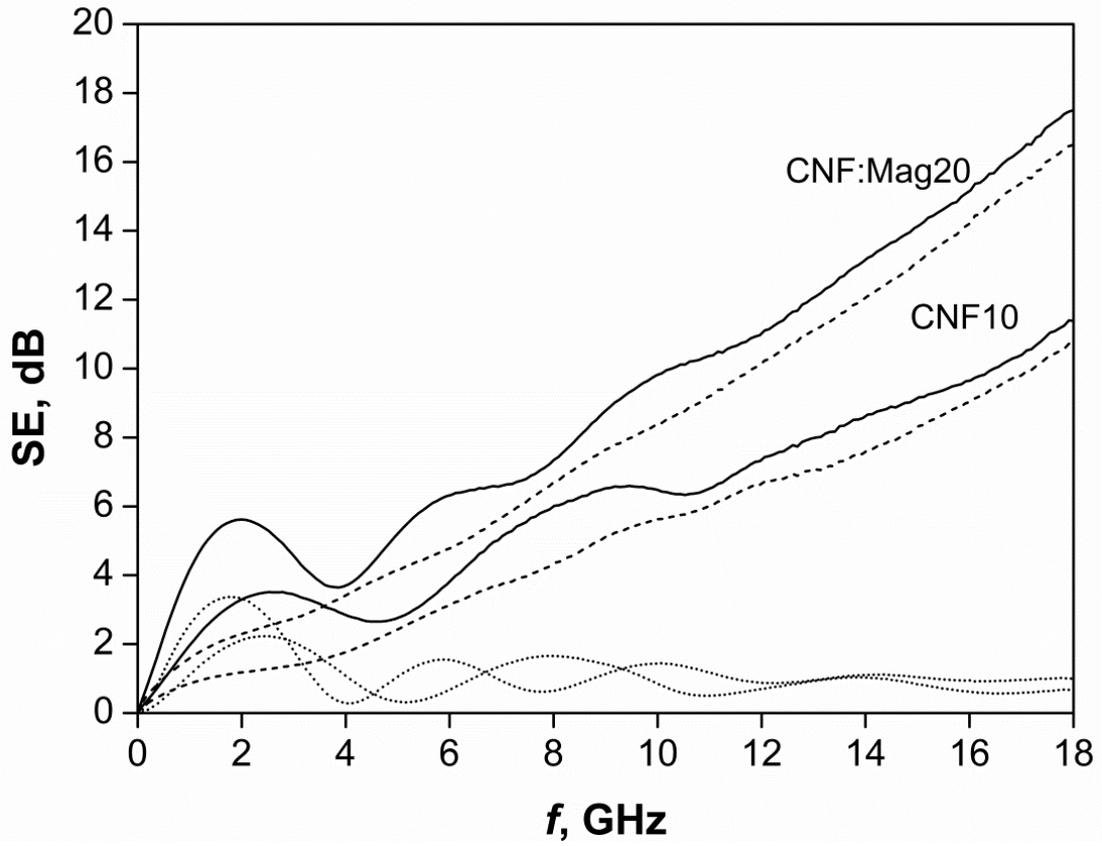


FIG. 7

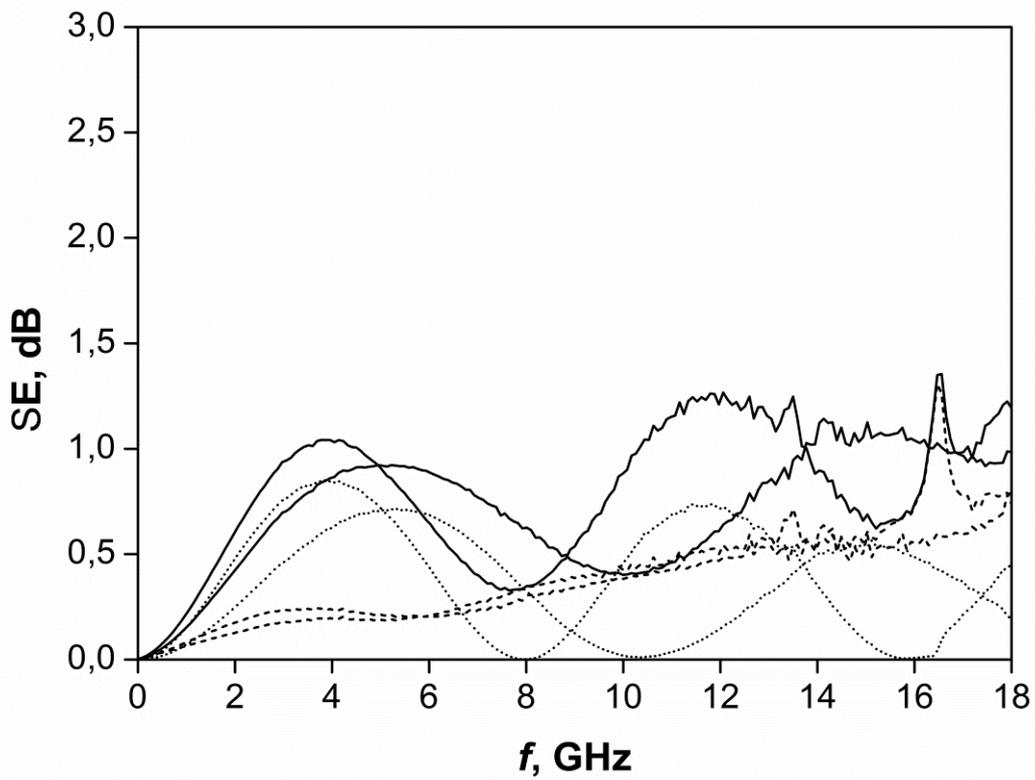


FIG. 8

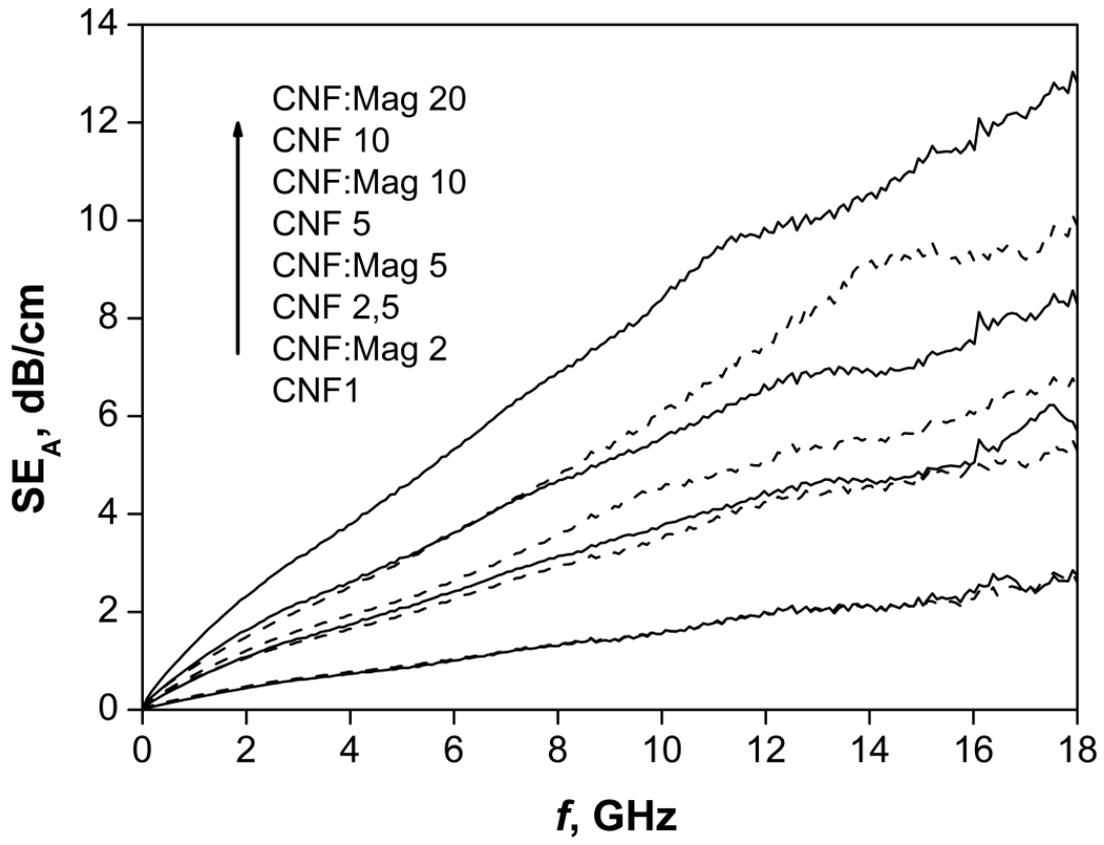


FIG. 9

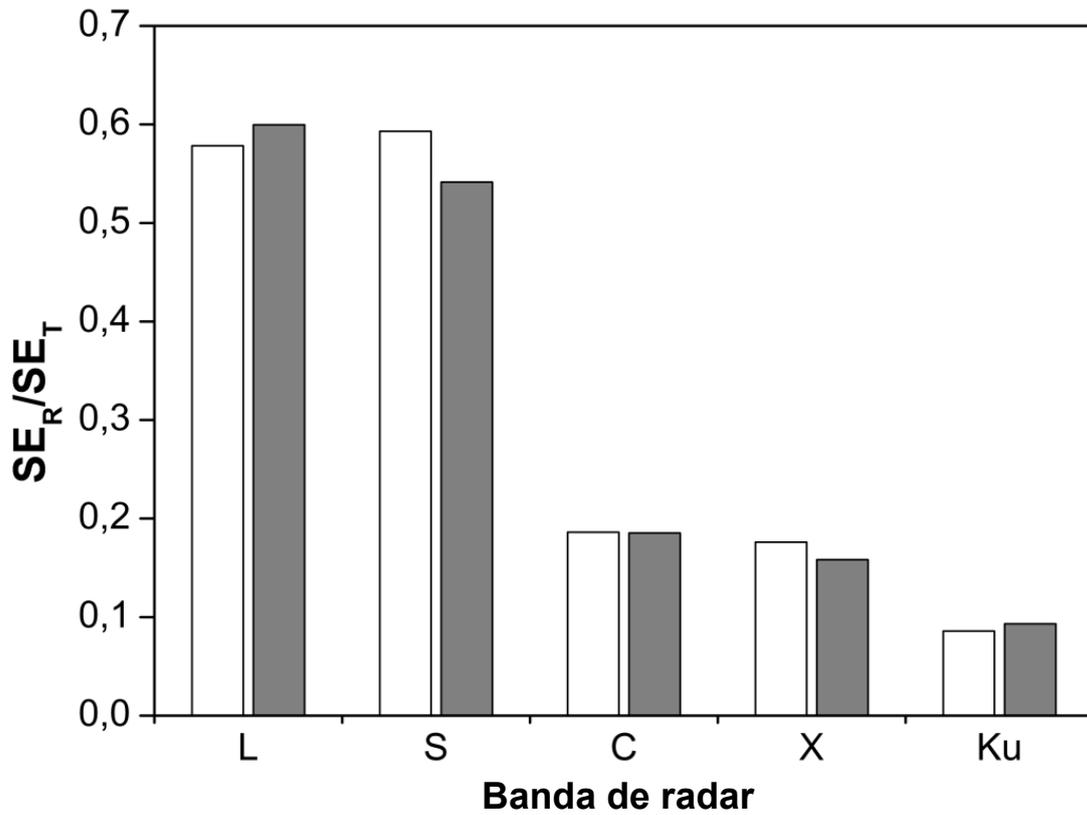


FIG. 10



②① N.º solicitud: 201330551

②② Fecha de presentación de la solicitud: 17.04.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	PROLONGO, S.G. et al. "New alignment procedure of magnetite-CNT hybrid nanofillers on epoxy bulk resin with permanent magnets". Composites: Part B, Marzo 2013, Vol. 46, pp 166-172. Ver apartado 2.2. Síntesis del material nanohíbrido nanotubos de carbono-magnetita y sus nano-materiales compuestos.	1-22
X	JONES, W.D. et al. "Synthesis and Characterization of Fe ₃ O ₄ /MWCNTs/Epoxy Nanocomposites". Journal of Applied Polymer Science, 2010, Vol. 116, pp. 2783-2792. Ver Experimental.	1-22
X	QIN C. et al. "Facile attachment of magnetic nanoparticles to carbon nanotubes via robust linkages and its fabrication of magnetic nanocomposites". Composites Science and Technology, 2009, Vol. 69, pp. 427-431. Ver apartado 2. Experimental.	1-22
A	US 2011200740 A1 (MA CHEN-CHI MARTIN et al.) 18.08.2011, párrafos [0008],[0013]; reivindicación 10; figuras 1-4.	1-22
A	ZHAO, W. et al. "Bidirectional Oriented Magnetite-coated Graphite Nanosheets/Epoxy Nanocomposite with Electromagnetic Interference Shielding Anisotropy". Advanced Materials Research, 2010, Vols. 123-125, pp 15-18. Ver resumen.	1-22

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
16.10.2013

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B82B1/00 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

H05K9/00 (2006.01)

C08L63/02 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B82B, B82Y, C08K, H05K, C08L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD TXT,HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 16.10.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 7, 11, 12, 17, 22	SI
	Reivindicaciones 1-6, 8-10, 13-16, 18-21	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-22	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	PROLONGO, S.G. et al. "New alignment procedure of magnetite-CNT hybrid nanofillers on epoxy bulk resin with permanent magnets". Composites: Part B, Marzo 2013, Vol. 46, pp 166-172.	Marzo-2013
D02	JONES, W.D. et al. "Synthesis and Characterization of Fe ₃ O ₄ /MWCNTs/Epoxy Nanocomposites". Journal of Applied Polymer Science, 2010, Vol. 116, pp. 2783-2792.	2010
D03	QIN C. et al. "Facile attachment of magnetic nanoparticles to carbon nanotubes via robust linkages and its fabrication of magnetic nanocomposites". Composites Science and Technology, 2009, Vol. 69, pp. 427-431.	2009
D04	US 2011200740 A1 (MA CHEN-CHI MARTIN et al.)	18.08.2011
D05	ZHAO, W. et al. "Bidirectional Oriented Magnetite-coated Graphite Nanosheets/Epoxy Nanocomposite with Electromagnetic Interference Shielding Anisotropy". Advanced Materials Research, 2010, Vols. 123-125, pp 15-18.	2010

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un material compuesto de un polímero termoestable y nanocompuestos de carbono (nanotubos o nanofibras) que presentan en su superficie nanopartículas de compuestos inorgánicos. También es objeto de la invención el procedimiento de obtención del material compuesto así como los dispositivos que lo contienen y su uso en la absorción de la radiación electromagnética de frecuencias entre 7 y 20 GHz.

Los documentos D01 a D03 divulgan materiales compuestos de una resina epoxi (polímero termoestable) con nanotubos de carbono que presentan en su superficie nanopartículas de óxido ferroso férrico (Fe₃O₄, magnetita) y sus correspondientes procedimientos de síntesis:

El documento D01 recoge un procedimiento de síntesis de dicho material compuesto mediante mezclado de los nanotubos de carbono, previamente modificados superficialmente con magnetita, con el monómero de la resina epoxi (diglicidil-éter de bisfenol A) y con el agente de curado (4,4-metilenedianilina) y posterior tratamiento térmico a 150°C (3h) para su curado y 180°C (1h) para el post-curado. La modificación superficial de los nanotubos de carbono se lleva a cabo mediante mezclado de una solución acuosa de magnetita con los nanotubos de carbono funcionalizados con grupos amino y agitación para mejorar la reacción química entre los grupos ácidos de la magnetita y los amino de los nanotubos. Ver apartado 2.2. Síntesis del material nanohíbrido nanotubos de carbono-magnetita y sus nanomateriales compuestos.

A la vista de lo divulgado en el documento D01, las reivindicaciones 1-6, 8-10, 15, 16, 18-21 carecen de novedad (Art. 6.1. Ley 11/1986 de Patentes).

El documento D02 recoge el procedimiento de recubrimiento de nanotubos de carbono con nanopartículas de Fe₃O₄ a partir de acetato de hierro y un surfactante. Los nanotubos de carbono así recubiertos se mezclan con una resina epoxi (EPON 828) en proporciones de 0,5 y 1% para formar un material compuesto. La posterior adición del agente de curado de tipo poliamina (epicure W) y el tratamiento térmico a 120°C provocan el curado de la resina epoxi. Ver Experimental.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1-6, 8-10, 13-16, 19-21 carecen de novedad (Art. 6.1. Ley 11/1986 de Patentes) a la luz de lo divulgado en D02.

El documento D03 divulga un método de preparación de nanotubos de carbono recubiertos con magnetita mediante la descomposición térmica de triacetilacetato férrico en presencia de los nanotubos de carbono carboxilados. Para la preparación del nano-material compuesto se mezclan un precursor de tipo bisfenol de la resina epoxi con los nanotubos recubiertos con magnetita seguido de la adición del agente de curado 4,4'-diaminodifenilmetano. La mezcla se cura a 93°C durante 2h y se trata a 175°C (3h) para llevar a cabo el post-curado. Ver apartado 2. Experimental.

Por lo tanto, las reivindicaciones 1-6, 8-10, 15,16, 19-21 carecen de novedad (Art. 6.1. Ley 11/1986 de Patentes) a la vista de lo recogido en D03.

En consecuencia, la invención definida en las reivindicaciones 1-6, 8-10, 13-16, 18-21 carecen de novedad a la vista de lo divulgado en el estado de la técnica (D01-D03).

En relación a las reivindicaciones 7 y 17 relativas a que el agente de curado sea una arilalquildiamina de fórmula II y las reivindicaciones 11 y 12 relativas a la proporción de nanocompuestos de carbono respecto a nanopartículas de compuestos inorgánicos si bien no se han divulgado en los documentos D01 a D03 y por lo tanto se consideran nuevas, pero no con actividad inventiva por los siguientes motivos:

-En ausencia en descripción de un efecto técnico asociado a la incorporación de una arilpoliamina concreta (reivindicaciones 7 y 17) se considera ésta una selección arbitraria de las posibles agentes de curado con varios grupos amino para los cuales es conocido el curado de las resinas epoxi.

-En relación a las proporciones de nanotubos de carbono y nanopartículas inorgánicas (reivindicaciones 11 y 12), éstas están definidas dentro de un rango tan amplio que en ausencia, asimismo, de un efecto técnico asociado se considera una selección arbitraria carente de actividad inventiva.

Por lo tanto, las reivindicaciones 7, 11, 12 y 17 carecen de actividad inventiva (Art. 8.1. Ley 11/1986).

La reivindicación 22 relativa al uso del material compuesto en la absorción de la radiación electromagnética de frecuencias se considera nueva aunque sin actividad inventiva dado que ya se conoce del estado de la técnica la utilización de materiales compuestos de matriz polimérica termoestable con nanocompuestos (nanoláminas y nanotubos de carbono) recubiertos con nanopartículas de compuestos inorgánicos en el apantallamiento de la radiación electromagnética (Ver D04:párrafos [0008], [0013]; reivindicación 10; figuras 1-4 y D05: resumen).

En consecuencia, las reivindicaciones 7, 11, 12, 17 y 22 no cumplen con el requisito de actividad inventiva según el artículo 8.1. de la Ley 11/1986 de Patentes.